



TITLE:

銅電解精製における現場操業改善  
に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

下川, 公博

---

CITATION:

下川, 公博. 銅電解精製における現場操業改善に関する研究. 京都大学,  
2013, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2013-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k17791>

RIGHT:

# 銅電解精製における現場操業改善に関する研究

下川 公博

# 目次

1. 緒論	1
1.1 銅製錬の変遷	
1.2 銅製錬を取り巻く環境	
1.3 銅製錬の課題	
1.4 銅電解精製の原理	
1.5 電流効率に影響を及ぼす因子	
1.6 通電率に影響を及ぼす因子	
1.7 銅電解精製の展望	
1.8 本研究の目的と構成	
2. 玉野製錬所ニカワ連続溶解設備導入によるニカワ・電力原単位削減	19
2.1 緒言	
2.2 実験方法	
2.3 槽電圧に及ぼすニカワ添加量の影響	
2.4 ニカワの分解挙動	
2.5 連続溶解・添加によるニカワ溶解性の評価	
2.6 実機でのニカワ連続溶解設備設計	
2.7 実機設備における評価	
2.8 まとめ	
3. 銅電解精製におけるワックスレスパーマネントカソードプロセスの ラミネーション界面	40
3.1 緒言	
3.2 実験方法	
3.3 結果と考察	
3.4 まとめ	

4. 銅電解精製における電析銅の品質及び機械的性質に及ぼす	
塩化物イオンの影響	62
4.1 緒言	
4.2 実験方法	
4.3 電解液中の $\text{Sb(III)}$ -クロロ錯体の化学種	
4.4 電析銅 S 含有率、Ag 含有率	
4.5 電析銅表面の平滑性評価	
4.6 電析銅の機械的性質	
4.7 $\text{HCl}$ と $\text{SbCl}_3$ の混合試験	
4.8 実操業におけるフラッピングデータ	
4.9 まとめ	
5. 結論	99
論文・発表リスト	102
謝辞	104

## 1. 結論

### 1.1 銅製錬の変遷

銅の歴史を振り返ると、古代エジプトでは紀元前 5000 年頃、既に銅が日常生活の器具や装飾品、武器、硬貨などに使用されている<sup>1)</sup>。銅製錬のはじまりは、エジプトで紀元前 3500 年頃といわれ、その歴史はきわめて古く、酸化銅鉱を 700～800℃で加熱してスポンジ状としたものから銅を得ていた。我が国の銅の生産が始まったのは、続日本紀に 698 年銅鉱産出との記録があるが、一般には 708 年武蔵国秩父郡で発見された自然銅であるとされている。江戸時代に至っては足尾、尾去沢、阿仁、別子などの銅鉱山が開発され、1697 年頃には、銅生産量は年間約 6,000 t とされている。この頃の銅製錬の技術は、南蛮人から伝えられた南蛮吹法と日本独自の技術である真吹法の組み合わせで行われていた。一方、世界では 16 世紀に入り自然銅や高品位の酸化銅鉱が少なくなり硫化銅の製錬がドイツのマンスフェルト製錬所ではじめられた。1880 年頃には、銅生産の中心は北米に移り、モンタナ、ユタ、ネバタ、アリゾナと鉱山開発が進み、製錬技術においてもこの 50 年間に著しく進歩した。当時は溶銅炉と酸性転炉(パロット炉)で製錬を行っていたが、1905 年には現在の PS 転炉(バガレー、ピアス、スミスによって開発された塩基性転炉)の原型ができ、反射炉—PS 転炉の操業が確立された。日本では、1910 年(明治 44 年)に小坂製錬所で建設されたのが最初であったが、当時、鉱石の品位が低いことや粉銅が少なかったこと、さらに燃料が高価であったため、再び溶銅炉を使うようになった。製銅炉は、1800 年代までは真吹炉が主流であったが、1894 年足尾製錬所に酸性炉、1920 年小坂製錬所に塩基性炉を導入したのが PS 転炉のはじまりである。その後、現在の乾式製錬の主流である自溶炉が 1949 年フィンランドのオートクンプ社で工業化に成功した。この自溶炉法はその後改良が重ねられ、今日では世界の産銅量の約 40%を占め、世界の溶錬法の主流となっている。

一方、銅電解は、18 世紀後半から 19 世紀にかけて電気工学の研究が進むとともににはじまり、特に 1833 年ファラデー(M. Faraday)はファラデーの法則を発表し、電解精製の基礎を築いた。銅電解の工業化は 1865 年ジェームス・エルキントン(J. Elkington)が英国で銅電解精製の特許を取得しており、実際の操業は 1883 年米国のニューアーク(Newark)を皮切りに 1887 年バルチモア(Baltimore)、1891 年アナコンダ(Anaconda)、1892 年グレート・ホール(Great. Halls)で稼働した。日本国内での

工業化は、主に米国から技術導入された 1906 年の日光精銅所といわれ、その生産量は 54 t/月とされている。1935 年には、国内 6 社 6 工場で電気銅生産能力約 10 万 t/年へと飛躍的に増加した。この当時の電解作業はほとんど機械化がなされておらず、人力で作業していたので電極のサイズも小さく生産性は低かった。1960 年代の高度成長期に入り、各電解工場は電流密度の増大、電解条件(添加剤、電解液循環方法)の改善、マテリアルハンドリング機械(アノード整理機、カソード整理機、アノードスクラップ設備等)の開発、作業環境の改善等によって、生産能力を増大させた。1972 年に玉野製錬所では、周期的反転電流法(PRC)によって高電流密度電解工場として操業を開始した。図 1 に自溶炉法をベースとした代表的なプロセス、図 2 に銅電解精製における種板方式とパーマネントカソード方式の違いを示す。

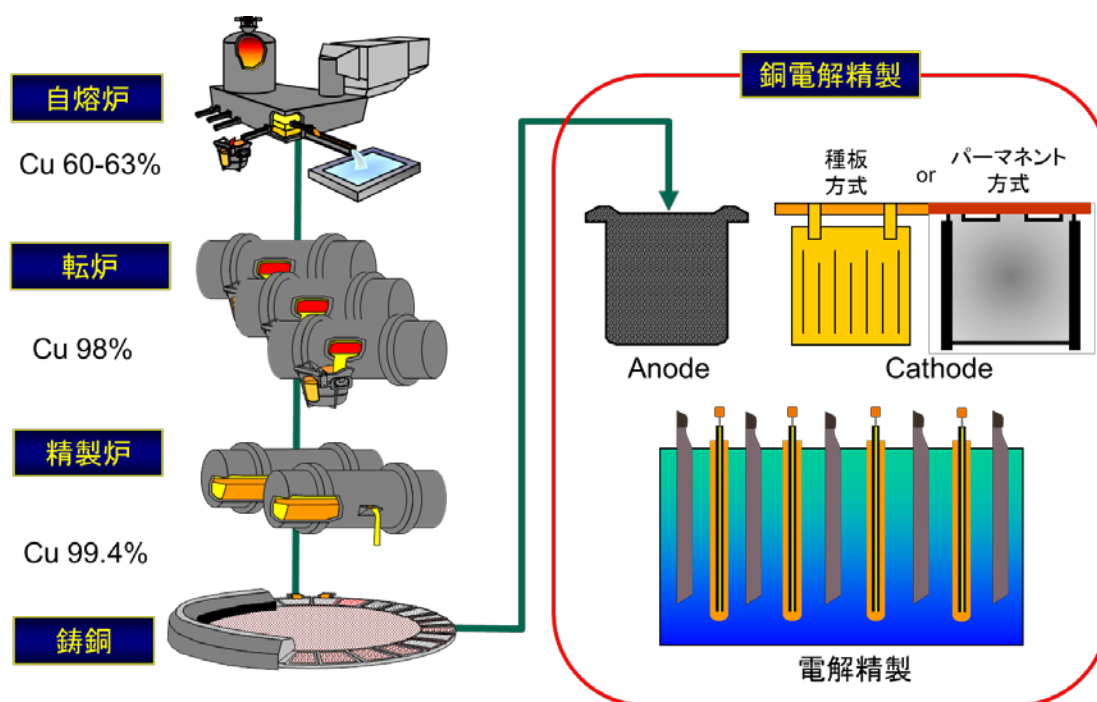


図 1 自溶炉法による銅製錬の代表的なフロー

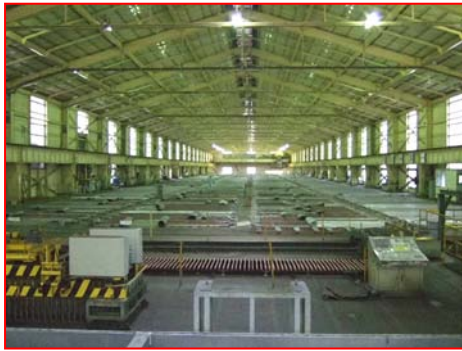


写真1 玉野製錬所電解建屋



写真2 電解槽に整列された  
アノードとカソード

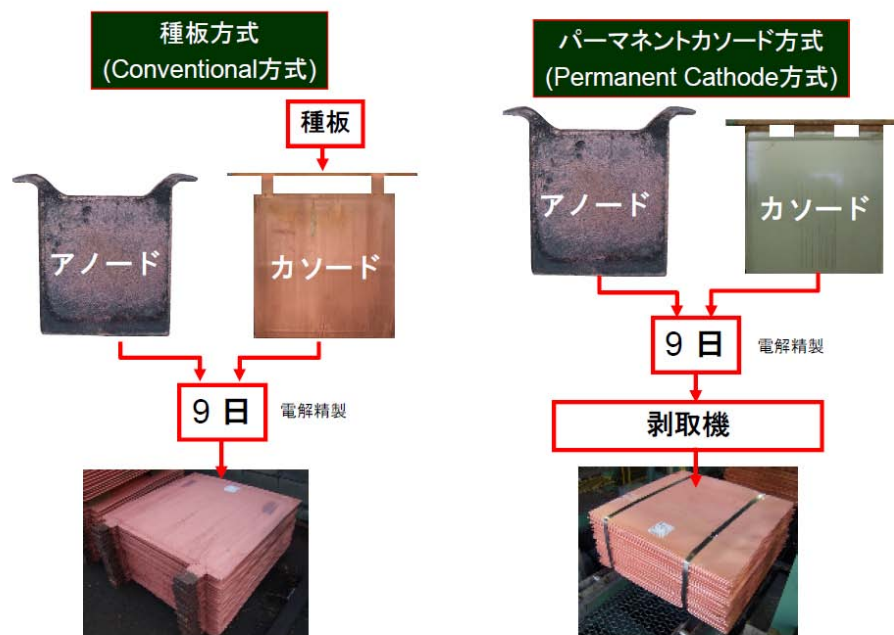


図2 銅電解精製における種板方式とパーマネントカソード方式の違い

1978年には、オーストラリアの Mt. ISA 社によりステンレス製のカソードに銅を電析させるパーマネントカソード法(ISA プロセス)が開発され、その製造拠点でもある Townsville で商業化に成功した。さらに、1986年にはカナダの Falconbridge 社が、同じくステンレス製のカソードを用いたパーマネントカソード方式(KIDD プロセス)を開発し、Kidd Creek 電解工場で操業を開始した。パーマネントカソード方式の利点は、薄い銅板でできた種板方式と比較して垂直性が向上するため、対面のアノードとの面間距離が均一に保たれる点が最も大きい。それによって、コブ状の析出が抑制されショートが減少することで電流効率を1~5%向上させることができる。さらに、コブ状の析出が減少するため電気銅の品質が改善され

るだけでなく、ショートしたコブを落とす作業の負荷が軽減されるなどの利点もある。図3に種板方式とパーマネント方式の垂直性の違いによるショートへの影響を模式的に示す。また図4に種板方式とパーマネント方式の違いによる電流効率と電流密度の関係を示す。

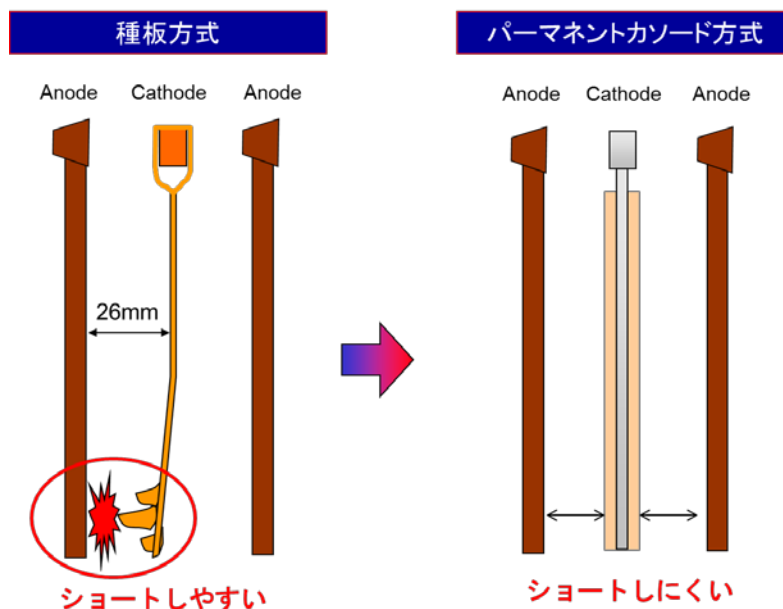


図3 種板方式とパーマネントカソード方式の垂直性の違い

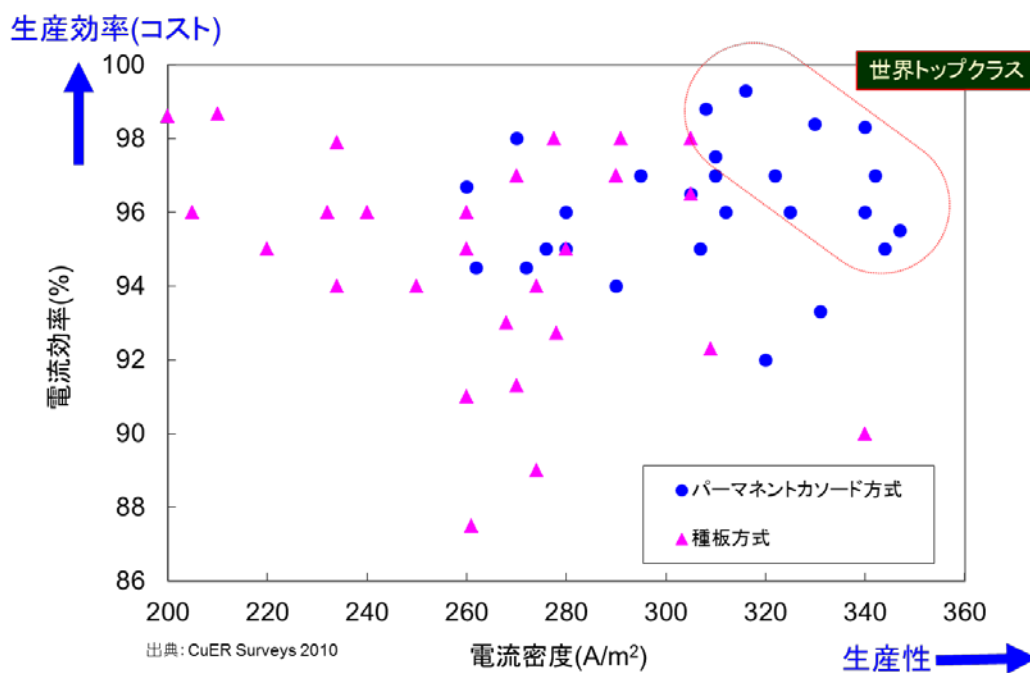


図4 種板方式とパーマネントカソード方式の電流効率の違い



また、ISA プロセスと KIDD プロセスは、電析銅を剥ぎ取る際にステンレスカソードの両面に電析した電析銅の下部を引き離すか、引き離さずにそのまま折りたたむかに違いがある。ISA プロセスは前者にあたり、電析銅の剥取機においてカソードの胴体をパンチング(打撃)することで、カソード上部を開き、そこへくさびをいれ、両サイドをグリップでつかんで引き離す(電析銅を2枚に引き離す)剥ぎ取り方法である。一方、KIDD プロセスは、電析銅下部を2枚に引き離さず、ステンレスカソードを引き抜いたあと両面の電析銅下部がつながった状態でそのまま折りたたんで製品にする。後者の KIDD プロセスの電析銅は、折りたたんで製品とするため、洗浄水や付着物などが残留するため、国内では普及しなかった。いずれのパーマネントカソード方式の開発によって、電解工場の生産性は飛躍的に向上し、 $300 \text{ A/m}^2$  以上の高電流密度の条件下で、かつ高電流効率の操業を可能にした。図5にパーマネントカソード方式の分類(違い)を示す。

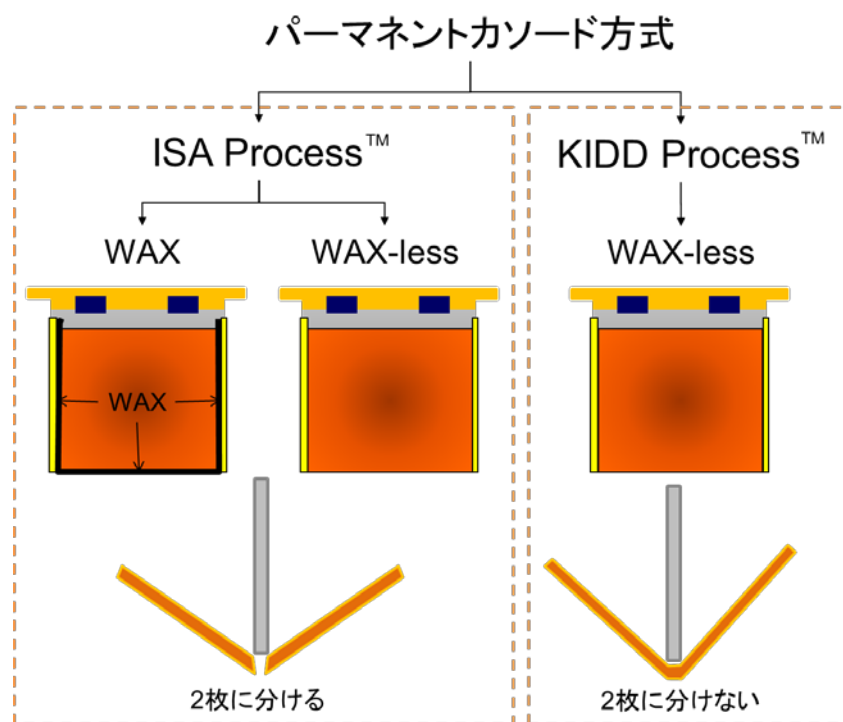


図5 パーマネントカソード方式(ISA プロセスと KIDD プロセス)の違い<sup>2)</sup>

## 1.2 銅製錬を取り巻く環境

銅製錬所は、原料である銅鉱山を保有しているかによって、大きく次の3つに分けることができる。

- ① 鉱山付属製錬所(原料全量を自山鉱から調達)
- ② 鉱山付属だが買鉱も行う製錬所(原料の一部を自山鉱から調達、残りは買鉱)
- ③ 買鉱製錬所(基本的に原料を他社(一部自山鉱含む)から調達)

日本国内の製錬所は、かつて①の鉱山付属の製錬所が多くあったが、資源の枯渇によって、今ではすべてが買鉱製錬所になっており、原料価格に著しく影響を受ける収支構造となっている。そもそも銅製錬の収支は、銅市場の建値に対して、鉱山の取り分と製錬の取り分を交渉によって決められるため、その取り分によって収益に大きく影響を受ける構造となっている。図6に鉱山ならびに製錬事業の収益構造を示す。

国内の銅地金の内需は、ここ数年年間100万t程度で推移し、既に飽和状態にある。国内の銅生産能力は年間170万t程度あるが、余剰の大半は中国向けに輸出している。世界の銅需要は、2012年の推計で年間約2,000万tといわれており、そのうち中国が820万tとその4割を占める<sup>3)</sup>。そのため、銅事業においても中国の動向に左右される。かつて鉱山会社にとって日本は世界最大の顧客であったが、いまや中国をはじめとする新興国が、自国の資源争奪政策の恩恵を受けながら鉱石を買い漁るため、鉱山会社にとってはますます有利な交渉ができる構図になっている。また近年、鉱山の開発費や環境対策費などコストが増加してきていることから、これまでの潤沢な鉱山会社の収益が逼迫されるようになってきた。そのような背景のもと、鉱山側の発言は、さらに強硬路線をたどり、製錬側の取り分TC/RC(TC：精鉱を処理し粗銅にするまでの溶錬費、RC：粗銅から電気銅にするまでの精製費)は減少し、製錬各社はコスト削減をはじめ、リサイクル原料からの有価金属の回収、採収差益、販売プレミアムの確保などで収益を確保しなければならない状況に迫られた。

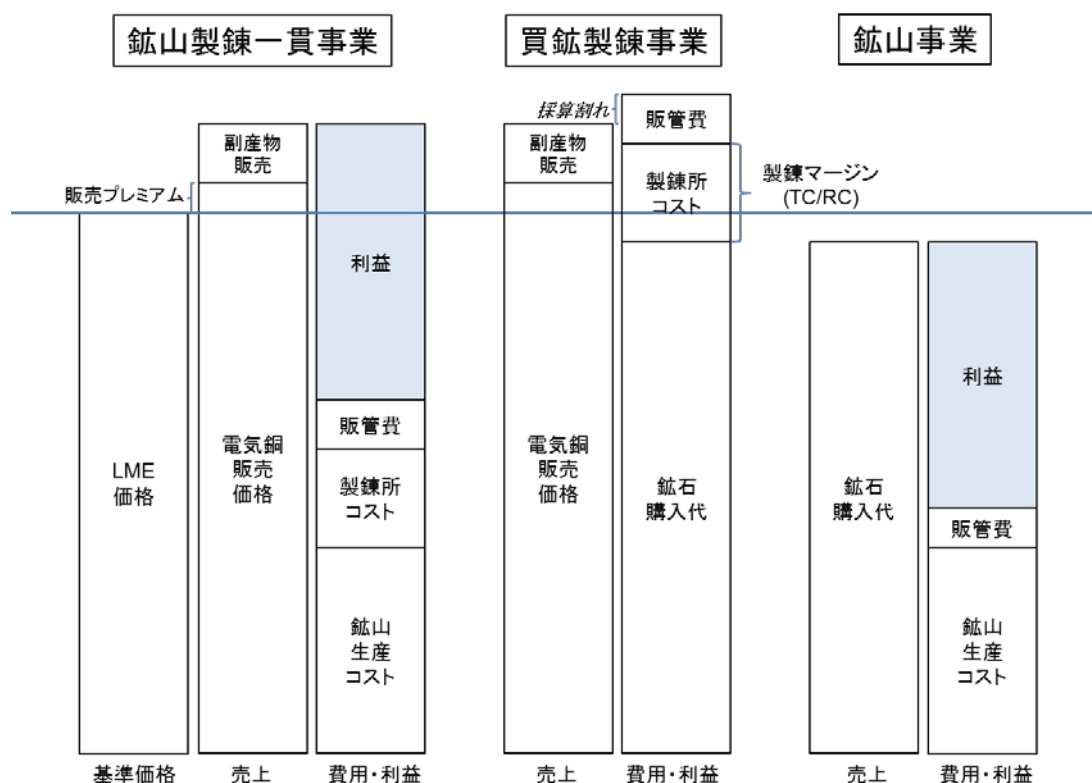


図6 銅鉱山事業と銅製錬事業の収支構造<sup>4)</sup>

### 1.3 銅製錬の課題

日本の銅製錬各社にとって、世界の新興国が台頭していく中で勝ち残っていくためには、次のような課題を解決しながら収益を確保していくことが共通テーマといえる。

- ① リサイクル原料からの貴金属をはじめとする有価金属の回収
- ② 硫酸販売の確保
- ③ スラグの用途拡大
- ④ 電気銅販売プレミアムの確保(品質改善)
- ⑤ コスト削減(生産の効率化)の追求

リサイクル原料中の貴金属等の有価金属の回収は、非鉄製錬各社が大きく力を入れている戦略である。しかし、その原料の集荷や受け入れるための形状、リサイクル原料に付随する不純物品位等、解決していかなければならない課題も残されており、今後更なる増処理の余地は残されている。

硫酸販売においては、国内の需要の増加は見込めず、チリなどに向けた輸出で収益を確保している。例えば、パンパシフィック・銅(株)(以後、PPC(株))では、鉱石をチリから輸入する際使用した船の帰りに硫酸をチリ向けに運搬できるいわゆる鉱硫船をつくり、収益を上げている。

スラグにおいては、鉄源として鉄鋼メーカーに提案し、コンクリート骨材をはじめ、新たな用途開拓を産学連携のもと進めている。

電気銅販売プレミアムは、各社のブランド力、販売力に左右されるところがあるが、その礎となっているのが、電気銅の品質である。電気銅の品質には、ロンドン金属取引所(LME)の基準よりもはるかに低い電気銅の不純物品位であることはもとより、ハンドリングをするうえで、電気銅が平滑であること(コブ状の析出が少ないこと)や電気銅を30枚〜40枚積み重ねた状態の製品の荷姿が安定している点など、その外観品質も重要である。写真3に電析銅の代表的なコブ状の析出、写真4に電気銅(ISA ワックスレスパーマネントカソード方式)の製品荷姿をそれぞれ示す。

その他、運搬費が小さくてすむ立地上の利点や販売力、その後のクレームコンプレインへの品質保証対応をベースに、ユーザーとの交渉によってプレミアムが決まる。



写真3 コブ状の析出



写真4 電気銅の荷姿

最後のコスト削減(生産の効率化)は、いかなる産業においても取り組んでいるテーマである。銅製錬事業においても勝ち残りをかけた必要条件といえ、特に日本国内では狭い領土に6社もひしめき合っていることから、コストダウンの取り

組みは、企業を持続的に存続させるうえでも不可欠である。銅電解工場のコストは、その費目上、電力費、労務費、修繕費、物品費、経費に分けられ、特に生産コストの3～4割を占める電力コスト(電力原単位)の削減は重要である。そのため、同じ電力を使って生産量を増加させるためには、電圧の低減や電流効率の改善、あるいは、通電率の改善(いかに通電の停止ロスを少なくできるか)が課題になる。一例をあげると、アノードとカソードの極板を入れ替えるときに発生する通電停止の時間に対して、入替をいかにスムーズに完了させるかが、通電時間の延長にとって重要である。

#### 1.4 銅電解精製の原理

銅電解精製では、アノードに Cu 品位が 99.4～99.5%の粗銅を用いる。カソードには薄い電気銅の板を用いた種板方式とパーマネントカソード法と呼ばれるステンレスカソード方式の2種類がある。電解槽にアノード(粗銅)とカソード(種板あるいはステンレスカソード)を交互に装入し、0.70～0.8 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 1.8～1.9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度の電解液を用いて、電解槽に直流電流(一般的には 200～350 A/m<sup>2</sup>のオーダーの電流密度)を流すと電解精製が始まる。粗銅から Cu<sup>2+</sup>イオンをはじめ、それよりも卑な金属は電解液中に溶出する。アノードから溶出した Cu<sup>2+</sup>イオンは、対面のカソードに拡散し、次の式(1)～(2)にしたがって金属銅に還元される。



ところで、粗銅の銅品位は 99.4～99.5%であるが、その残りとして Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te,といった有価金属のほかに、As, Sb, Bi, Ni などが含有している。ここで、Cu よりも貴な金属は、電解液中に溶出せず、スライムとしてアノード表面に付着した状態で残るか、ある程度の厚さになってその自重で沈降し、電槽の底に堆積する。

一方、Cu よりも卑な金属は、電解液中に溶出するが、カソード電位を適正な範囲にコントロールすることおよび電解液濃度をコントロールすることで、これらの不純物を電析させずに Cu<sup>2+</sup>イオンのみが還元される。そうすることによ

って、カソードでは基本的に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンのみが還元されるため、カソードの銅品位は 99.99% 以上に向上する。これが、銅の電解精製の原理である。図 7 は銅電解精製の原理を示した概略図である。

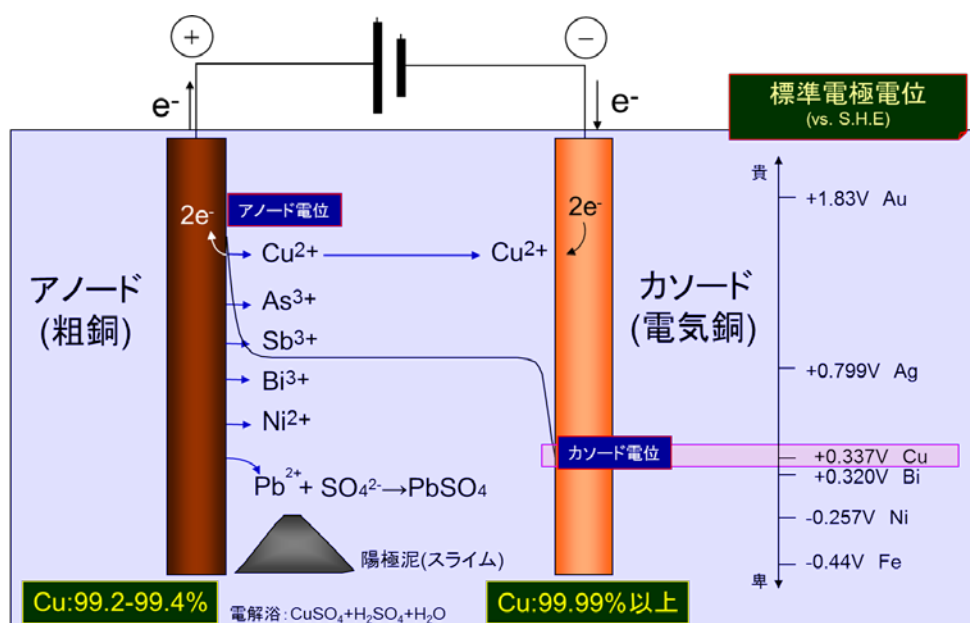
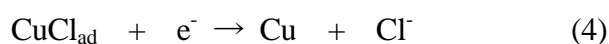


図 7 銅電解精製の原理<sup>2)</sup>

この電析過程において、電析銅表面で突起状のコブをできるだけ生成させない(平滑性を維持・改善する)ために、電解液には一般的にニカワ、チオ尿素、塩化物イオン(塩酸)を添加している。ニカワは、電析銅の突起上に優先的に吸着し、電析を抑制するよう働きながら平滑化を促進させていく。チオ尿素は、カソード表面で一部  $\text{Cu}^+$  イオンと錯形成しながら、カソード全面に吸着し、電極表面への  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの供給を均一化させる。塩化物イオンは、カソード表面に特異吸着し、式(3)と式(4)のとおり  $\text{CuCl}_{\text{ad}}$  中間体を経て金属銅に還元される反応を促している<sup>5-25)</sup>。



これら 3 つの添加剤は、いずれも電析銅の平滑性を保つためになくてはならない存在であり、各社これらの添加比率を上記の考え方に基づいて最適化している。

ところで前述のように、パーマネントカソード法は、ステンレスカソードの両面に電析した銅の下部を 2 枚に分けるか否かで大別される。前者の 2 枚に分ける方を ISA 法、後者の分けずに折りたたむ方を KIDD 法と呼んでいる。さらに、ISA 法には、ステンレスカソードの周囲にワックスを用いたものとそうでないものの 2 種類が存在する(図 5)。ISA 法は 1978 年に当時の Mt. ISA 社が開発し実用化に成功したが、2000 年まではすべてステンレスカソードの周囲にワックスを塗布していたものが用いられていた。ワックスを塗布する理由は、ステンレスカソードから電析銅を剥ぎ取りやすくするためであるが、ワックスは電析銅に一部付着した状態に残るため、品質に厳しい顧客をもつ日本国内の電解工場には普及しなかった。2000 年に、下端部に逆 V 型の溝を施したステンレスカソード(後述)の開発によって、ワックスを使用しないワックスレスパーマネントカソードが現 Xstrata 社によって開発され、それ以降、国内の PPC(株)日立精銅工場を皮切りに<sup>25)</sup>、住友金属鉱山(株)東予工場、PPC(株)佐賀関製錬所、日比共同製錬(株)玉野製錬所の各電解工場に普及が進んだ。図 8 に ISA ワックスレスパーマネントカソード方式(日立精銅工場)における剥取機のレイアウトを示す。

このワックスレスパーマネントカソード法には次の課題を残している。

- (ア) 電解精製の過程で長時間停電した場合、停電の前後で電析銅が 2 層に分かれ、剥ぎ取りの際にカソード下部に発生させる亀裂の進展が、その 2 層の界面で開放されることでそれ以上進展しにくくなり、電析銅がステンレスカソードから剥ぎ取りにくくなる。(これを「ラミネーション」と称す)これによって、剥ぎ取りに要する時間が長くなり、その結果、1 回の停電(約 4 時間以上停電した場合)によって、電気銅の減産が数百トン～千トン程度に及ぶ。
- (イ) 「ラミネーション」が起こらず電析銅の剥ぎ取りを通常通り行える場合においても、剥ぎ取りそのものが不要である従来の種板方式に比べてステンレスカソードから電析銅を剥ぎ取るための最小限の時間は必要なため、通電率が 0.2～0.5%程度低下する。

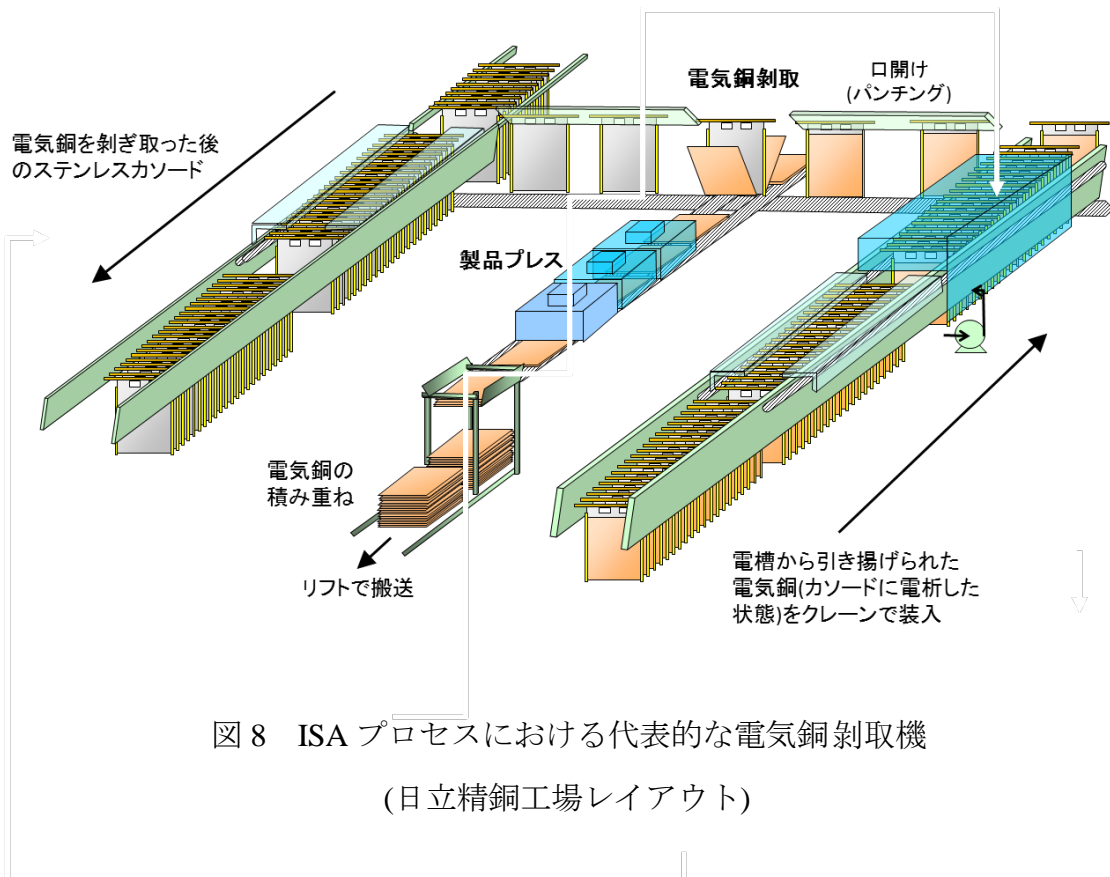


図 8 ISA プロセスにおける代表的な電気銅剥取機  
(日立精銅工場レイアウト)

### 1.5 電流効率に影響を及ぼす因子

通電した電流に対して、どれだけ電析銅への還元(電着)に使われたかを表す指標として、電流効率がある。電流効率は、電析過程でカソード表面に形成するコブ状の析出がさらに成長して、対面のアノードに接触する、いわゆるショート割合と逆相関の関係にある。つまり、電流効率を高めるためには、ショート率を低減すること、言い換えればコブ状の析出をいかに発生させないかが重要である。コブ状の析出に影響を及ぼす因子は、電流密度、電解槽への給液量、液温、電解液中の Cu 濃度、硫酸濃度、電解液中のヒ素、アンチモン、ビスマス、ニッケル、テルル等の不純物濃度、粗銅の不純物含有量、ニカワ、チオ尿素、塩化物イオンの添加剤濃度とその比率、極板の垂直性(面間距離)等、多くの因子がある。しかも、これらの因子が、6～10 日のカソードサイクルの中で複雑に相互作用を及ぼすうえ、5,000 ～ 6,000 m<sup>3</sup> の電解液が、常に閉回路の中で循環しながら、上記の因子がゆっくりと変動していくため、その変化や傾向を早期に、かつ的確にとらえていくことが管理上重要となる。



## 1.6 通電率に影響を及ぼす因子

通電率とは、例えば9日間のカソードサイクルに対して、その間に停電した時間の割合を表す。つまり、通電率100%とは、次の式(5)で定義される。

$$\text{通電率 } 100\% = N \text{ 日サイクル/カソード} \times 24 \text{ 時間/日} \quad (5)$$

しかし、実際の操業においては、極板を入れ替えるために、その間電槽を短絡して通電を停止する必要がある。例えば、カソード9日サイクルを例に、入替に8時間停電を要した場合の通電率は、次のように計算される。

$$\text{通電率 } 100\% = 9 \text{ 日サイクル/カソード} \times 24 \text{ 時間/日} = 216 \text{ 時間}$$

$$\text{実操業の通電率(\%)} = (216 \text{ 時間} - 8 \text{ 時間}) / 216 \text{ 時間} \times 100\% = 96.3\%$$

通電率を改善して生産性を向上させるためには、入替時間をいかに短縮していくかが重要である。入替時間を決める因子は、パーマネントカソードの場合、その剥取機の速度が律速になるケースが多いが、種板方式では、クレーンの移動速度、製品整理機(電槽から引き揚げがった状態の電気銅をコンベア上で洗浄し、90°傾転させた後、20～40枚積み重ねる設備)等が律速になる。前者のパーマネントカソード方式には前述のとおり、ワックスを使用する方式とワックスを使用しないワックスレスパーマネントカソード方式がある。カソードを剥ぎ取る際には、電槽から引きあげ電気銅を洗浄コンベア上で洗浄することで電解液を洗い流し、その後、フラッピングと呼ばれる剥ぎ取り動作にかける。フラッピングとは、ステンレスカソードに電析した銅の上端部分にあらかじめ隙間をつくり（すなわち電気銅の上端を少しカソードから浮かせ）、カソードを鉛直に立てた状態で、電気銅の浮いた側面上端部分の両側をグリップでつかんで水平方向へと倒し、その位置で引張応力を与えて下端部分で互いにつながったカソードの一面と他方の面の電析銅を2枚に引き離そうとする動作のことをいう。ワックスレスISA法のステンレスカソードの下端には逆V型の溝が施されており、その直下の電析銅には、電析過程において空隙が形成される。図9にワックスレスISA法のステンレスカソード下端に施された逆V型の溝を示す。黒い矢印の部分が、電析過において形成される空隙である。フラッピング動作による引張応力が電析銅に加わると、空隙

の切欠き効果によって電析銅の下端に亀裂が進展し2枚に引き離されるのである。通常は1回のフラッピング動作で電析銅は2枚に引き離されるが、何らかの影響によって亀裂が進展せず1回のフラッピング動作で2枚に引き離されない場合は2回以上のフラッピングを行わなければならない。1日のカソード剥取枚数は、4,000～5,000枚であるため、このうち数%のカソードに対して余分なフラッピング動作が入れば、その分電極入れ替え作業の遅延につながり、結果的に電析銅の減産を招くことになる。

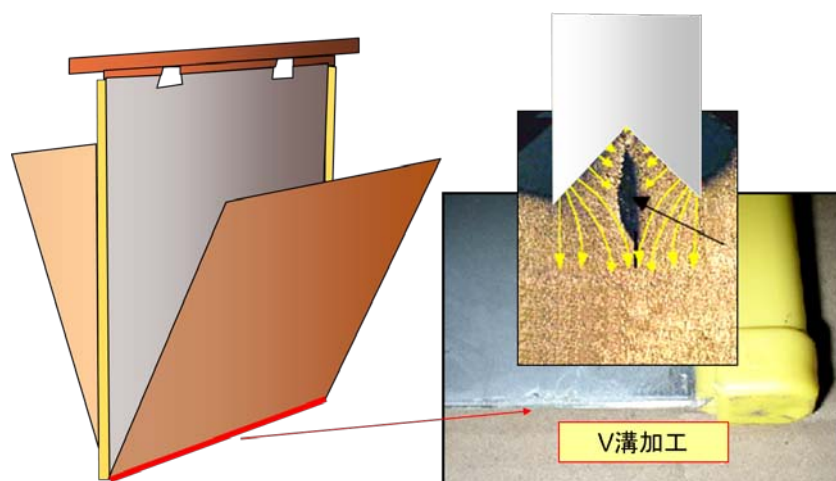


図9 ワックスレスパーマネントカソード方式の下部V溝加工

## 1.7 銅電解精製の展望

銅は社会基盤のインフラをはじめ、我々の生活に欠かせない金属であり、今後も新興国を中心にその需要が期待される。しかしながら、銅製錬事業を取り巻く環境は、上述のとおりさらに厳しさを増すことが予想され、競争力のない製錬所は、いずれ淘汰されていくであろう。そうならないために、各社しのぎを削りながら勝ち残りをかけたコスト削減、生産の効率化を進めている。日本の製錬所は、技術力では世界的に優位な位置にいるが、安住していればすぐにその技術レベルは追い付かれ、引いては後続であったはずの新興国から凌駕されることになる。そういう危機感をつねにいだきながら、さらなる技術研鑽、技術改善を行っていくことが、勝ち残りの必要条件である。

## 1.8 本研究の目的と構成

銅電解精製の研究は古くからなされており、基礎的な電荷移動反応などの研究をはじめ、高電流密度操業、添加剤、不働態化、液循環等、世界各国でも数多くの報告がなされている。しかしながら、例えば添加剤の吸着や相互作用などをはじめ、まだわかっていないことも多く残されており、研究の余地は残されている。また、実操業においてもコスト削減や電流効率、通電率改善に向けた技術研鑽や電気銅の品質改善は今後も必要不可欠であり、さらにはパーマネントカソード方式での「ラミネーション」や「フラッピング」の問題など新たに解決していかなければならない課題も浮上してきた。

そこで、本研究では、実操業における課題や問題点に対して研究に取り組み、解決の糸口をつかむことを目的に、以下の3つの研究開発テーマに取り組んだ。

- (1) 銅電解精製の添加剤の一つであるニカワの分解挙動に着目し、分子量が大きいほど電析銅表面への吸着がより強固になる原理を応用して、ニカワの連続溶解添加装置を開発した。これによって、有効なニカワを多く残すことができ、ニカワ添加量の削減(物品費削減)や電圧低減(電力費削減)に取り組む。
- (2) ワックスレスパーマネントカソード方式における大きな問題の一つであるラミネーション(電析銅が停電前後で2層に分かれて界面が形成されることで、亀裂の進展が開放され、剥ぎ取りにくくなる現象)の問題に対して、なぜラミネーションが発生するのか、その界面の形成機構について明らかにする。
- (3) (2)と同様、ワックスレスパーマネントカソード方式において、通常の操業において電析銅を剥ぎ取る際、剥取機でフラッピングと呼ばれる動作が余分に入るため、極板の入替時間がそれだけ余計に必要となり、その結果として、通電率低下を招いている。本研究ではフラッピングに及ぼす因子の一つとして、塩化物イオンの形態( $\text{Cl}^-$ イオン,  $\text{SbCl}^{2+}$ イオン)について着目し、その影響について追及する。

また、あわせて電気銅中に含まれるS含有量とAg含有量並びに平滑性に及ぼす塩化物イオンの形態( $\text{Cl}^-$ イオン,  $\text{SbCl}^{2+}$ イオン)の影響について明らかにする。

本論文の構成は、これらの銅電解精製での解決課題に対応し、テーマ別に以下の各章をあてている。

2 章「玉野製錬所ニカワ連続溶解設備導入によるニカワ・電力原単位削減」

3 章「銅電解精製におけるワックスレスパーマネントカソードプロセスのラミネーション界面」

4 章「銅電解精製における電析銅の品質及び機械的性質に及ぼす塩化物イオンの影響」

5 章では、以上のテーマについて総括してまとめ、本研究の結論とした。

## 参考文献

- 1) 酒匂幸男：国立科学博物館産業技術史資料情報センター銅製錬技術の系統化調査, **6** (2006), 1-48.
- 2) 下川公博：国際資源大学校 2010 年湿式製錬コース－銅電解精製に関する現場操業一, (2010), 1-84.
- 3) 澤田賢治：独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構－銅の製錬原料及び TC/RC の推移一, (2005), 1-20.
- 4) 鴨尾秀範：国際資源大学校 2010 年製錬・リサイクル研修講座－銅製錬所事業の収支構造と買鉱条件・リスクヘッジ一, (2010), 1-127.
- 5) T. Hayashi and M. Yokoi : *Denki Kagaku*, **47** (11) (1979), 654-660.
- 6) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (3) (1983), 310-316.
- 7) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (6) (1983), 456-459.
- 8) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (6) (1983), 460-464.
- 9) M. Yokoi and S. Konishi : *Surface Technol.*, **34** (8) (1983), 434-439.
- 10) Y. Tsuru, K. Kamachi and J. Tokunaga : *Surface Technol.* **55** (6) (2004), 423-427.
- 11) H. Nakano, S. Oue, K. Aoya, H. Kuboyama, H. Fukushima and S. Kobayashi : *Journal of MMIJ*, **123** (2007), 165-170.
- 12) H. Kuboyama, H. Nakano, S. Oue, H. Fukushima and S. Kobayashi : *Journal of MMIJ*, **125** (2009), 62-67.
- 13) K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil and G. Ertl : *J. Electrochem. Soc.*, **150** (10) (2003), 657-664.
- 14) S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio and Y. Massiani : *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 3105-3113.
- 15) L. D. Burke and R. Sharna : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4) (2008), 285-297.
- 16) S. Yoon, M. Schwartz and K. Nobe : *Plating. Surf. Finish.*, **81** (12) (1994), 65-74.
- 17) N. Pradhan, P.G. Krishna and S.C. Das : *Plating. Surf. Finish.*, **83** No.3 (1996), 56-63.
- 18) J. J. Kelly and A. C. West : *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 3472-3476.
- 19) J. J. Kelly and A. C. West : *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 3477-3481.
- 20) M. E. Huerta Garrido and M. D. Pritzker : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), 332-339.
- 21) L. D. Burke and R. Sharna : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), 285-297.

- 22) S. E. Afifi, A. A. Elsayed and A. E. Elsherief : J. Metals, February (1987), 38-41.
- 23) S. Krzewska, L. Pajdowski, H. Podsiadly and J. Podsiadly : Metall. Trans. B, **15** (1984), 451-459.
- 24) H. Yamaguchi and T. Yamashita : J. Mater. Soc. Jpn., **43** (2006), 279-284.
- 25) D. W. Collins and J. B. Hiskey : Proceedings of Copper 99-Cobre 99 International Conference Vol.III – Electrorefining and Electrowinning of Copper, (1999), 461-477.
- 26) Y. Maeda: Journal of MMIJ, **123** (2007), 605-607.

## 2. 玉野製錬所ニカワ連続溶解設備導入によるニカワ・電力原単位削減

### 2.1 緒言

国内をはじめ世界各国の銅電解工場では一般的に、電析銅表面の平滑性を改善するため、電解液にニカワ、チオ尿素、塩酸(塩化物イオン)を添加している。ニカワは、主に動物の皮革や骨髄などから抽出したコラーゲンでたんぱく質の一種であるが、電解で使用されるものは、牛や豚の皮革を原料としたものが多い。ニカワの作用は、銅の電解精製の過程で生成したコブ状の析出や突起などに優先的に吸着し、そこで局所的なカソード分極をもたらし、コブ状析出の成長を抑制することである<sup>1)-18)</sup>。図1にニカワが吸着してコブ状の析出を抑制する模式図を示す。

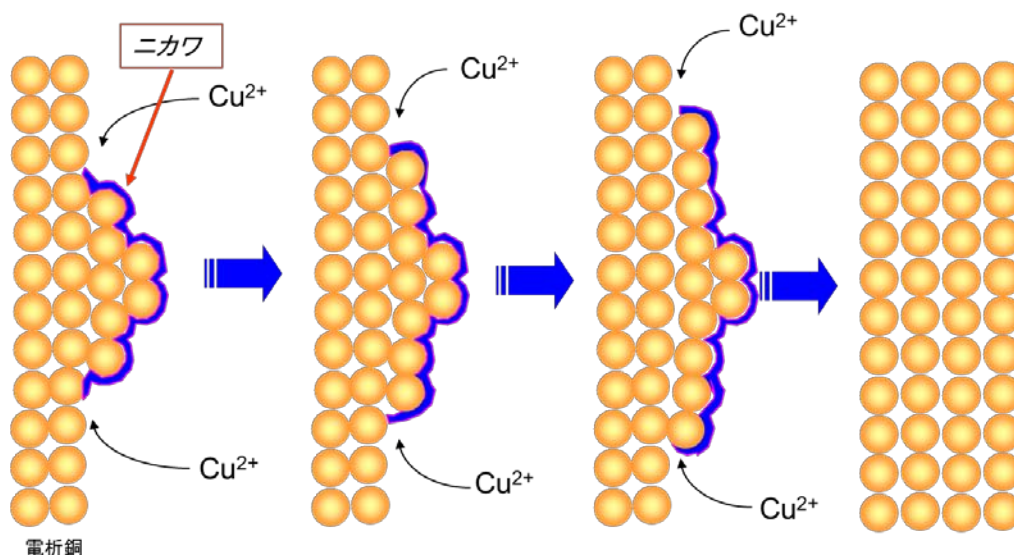


図1 電析銅表面突起のニカワ吸着による平滑作用を示した模式図

ニカワの添加量は、各電解工場の電流密度、電解液組成、チオ尿素や塩素などの他の添加比率に応じて多種多様であるが、電気銅1トン(1 t<sub>ECu</sub>)を析出させるのに30～200 gの範囲で添加されている(以後、これを30～200 g/t<sub>ECu</sub>と表現する)。ニカワを多く添加することは、ある程度は平滑性の確保に有効であるが、過剰に添加した場合はカソード分極が増大するだけでなく、液抵抗の増大による電圧上昇やニカワ購入費の増大につながり、コスト競争力の低下を招くことになる。

ニカワ添加量を低減するには、上述の通り、ニカワの種類を選定、ならびに他の添加剤であるチオ尿素と塩酸(塩化物イオン)との添加比率の最適化が重要である。表1にニカワの種類を示す。ニカワは、その精製割合によって分子量が異なる。つまり、精製すればするほど不純物を多く含んだ不溶性の残渣が少なくなり、均一性が増す一方、精製過程で、比較的高い温度や酸・アルカリにさらされるため、分解して分子量が小さくなる。

表1 ニカワの種類

種類	数平均分子量
ニカワ	20,000～30,000
ゼラチン	70,000～80,000
ゼラチン(精製)	2,000～4,000
SSプロテイン	2,000～4,000
コラーゲンペプチド	2,000～4,000

玉野製錬所では、チオ尿素と塩化物イオンとの添加比率を変更しながらニカワ添加量を段階的に低減させている。2003年のニカワ原単位は、115 g/t<sub>ECu</sub>であった。これに対し、原料であるニカワの形状を板状から粒状に変更し、溶解性の改善や溶解条件の見直しをしたことによって、2009年には65 g/t<sub>ECu</sub>まで低減させてきた。図2にニカワの形状写真、図3に玉野製錬所におけるニカワ原単位の推移を示す。





図2 板状のニカワと粒状のニカワ

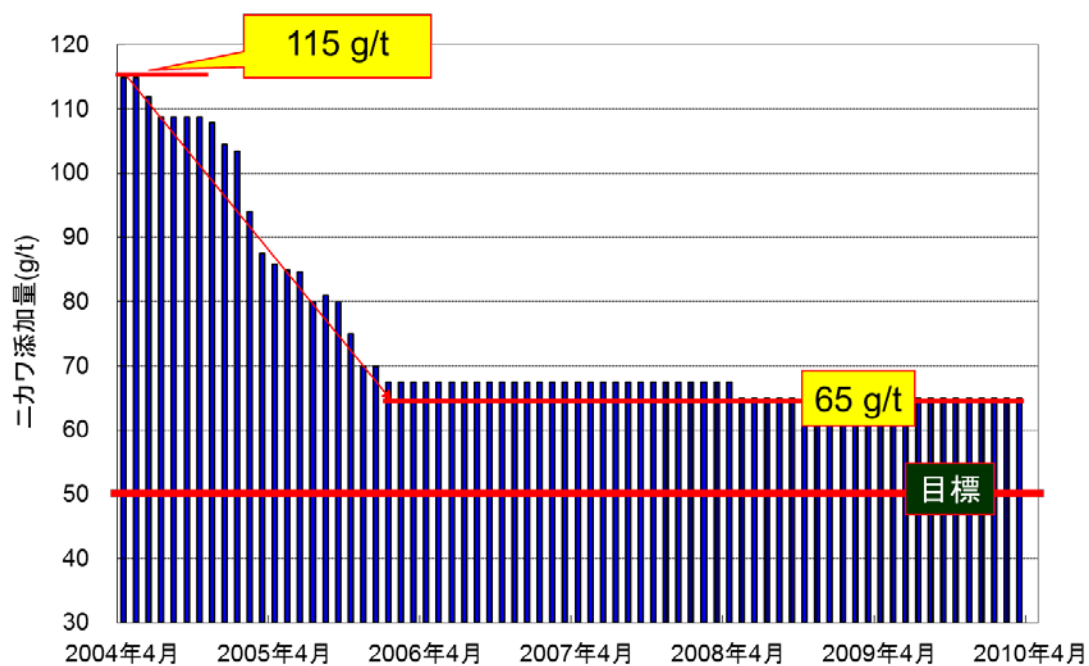


図3 玉野製錬所におけるニカワ添加量(原単位)の推移

ここから、さらに添加量を低減するために、ニカワの溶解方法に着目した。そもそもニカワは、溶解した後、室温以下の水溶液中では比較的安定に存在しているが、温度上昇とともに加水分解が始まり、その分子量は時間とともに減少する。また、酸性領域においては分解がさらに加速するといわれている<sup>16)-25)</sup>。従来、玉野製錬所におけるニカワの溶解は、1日1回のバッチ式で行っていた。ニカワを所定量計量し、溶解槽にて50℃に加温して6時間かけて溶解した後、添加剤槽へ全量送液し、チオ尿素、塩酸、硫酸と混合して電解槽へ供給していた。

図4に従来のニカワ溶解・添加設備の模式図に示す。

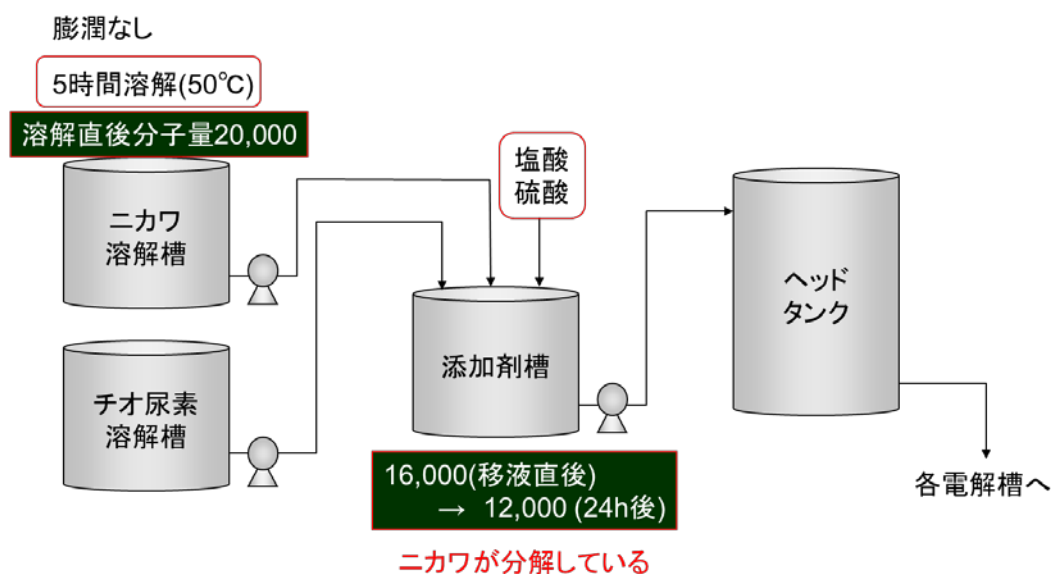


図4 玉野製錬所における従来のニカワ溶解・添加設備

この方法では、ニカワは最初の溶解槽の段階から50℃という温度で既に分解が始まり、さらに添加剤槽の中で滞留している間に酸によって分解が加速させられているものと考えられる。そこで、ニカワ分子量を高く保つために、より低温でかつ溶解した後にできるだけ速やかに電解槽に添加させる方策として、連続溶解、連続添加を可能にした設備を設計した。ニカワの溶解および添加槽は同一とし、溶解しながら直接電解液ヘッドタンクへ供給することでニカワの分解を抑制しながら添加できるようにした。本設備は2010年4月から稼働を開始し、ニカワ低減および電力原単位の効果が得られた。本章では、その効果について報告する。

## 2.2 実験方法

一般的にニカワは、牛皮などの原料から不純物を取り除いた後、加熱によりコラーゲンを抽出して冷やし固めたものである。玉野製錬所で使用しているニカワの原料と実物の写真を図 5、図 6 に示す。また、その組成を表 2 に示す。



図 5 ニカワの原料となる牛皮



図 6 粒状のニカワ

表 2 玉野製錬所で使用しているニカワの代表的な組成

No	Amino acid	mol %	No	Amino acid	mol %
1	Glycine	33.42	11	Valine	2.24
2	Alanine	12.35	12	Threonine	1.65
3	Proline	12.28	13	Phenylalanine	1.26
4	Hydroxyproline	8.56	14	Isoleucine	1.23
5	Glutamic acid	7.32	15	Hydroxylysine	0.71
6	Arginine	4.91	16	Methionine	0.64
7	Aspartic acid	4.57	17	Histidine	0.58
8	Serine	2.80	18	Tyrosine	0.29
9	Lysine	2.76	19	1/2-Cysteine	0
10	Leucine	2.44	20	Tryptophan	0

ニカワは、アミノ酸成分 20 種類のうち、主としてグリシン、アラニン、プロリンといったアミノ酸が繰り返しペプチド結合したものであり、直鎖状の高分子である。また、その平均分子量は原料や製造方法によって異なるが、本研究で使用したニカワは玉野製錬所の実機で使用している平均分子量約 2 万のものである。なお、分子量は、東ソー(株) HLC-8220GPC カラム G2500PWXL を用いて測定した。

ニカワ添加量とカソード電位および槽電圧の関係を調べるために、ラボスケールで電解精製を行った。玉野製錬所の実機の精製炉で精製した熔融銅(Cu 品位 99.4%の粗銅の銅湯)をラボスケールの金型で鑄造し、高さ 67 mm、幅 48 mm の寸法のアノードを作製した。カソードには SUS316 のステンレス板から縦 75 mm、横 62 mm に切り出し、電析面積が 50 mm × 50 mm になるようシール材でマスキングしたものを用いた。電解槽は塩化ビニル製であり、そのサイズは長さ 25 mm、幅 70 mm、深さ 90 mm である。参照電極には、飽和 KCl 水溶液に浸漬した Ag/AgCl 電極を用いた(電位 0.199 V vs. SHE, 25°C)。ポテンショスタットには北斗電工製の HAG-3001 を用いた。電解液は、市販の特級試薬を用い、0.8 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 1.9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に調製した。電解条件は電流密度 360 A/m<sup>2</sup>、温度 65°C、チオ尿素 75 g/t<sub>ECu</sub>、塩化物イオン 60 mg/L とし、2 時間電析させ、そのときのカソード電位と槽電圧を測定した。図 7 に実験装置の模式図を示す。

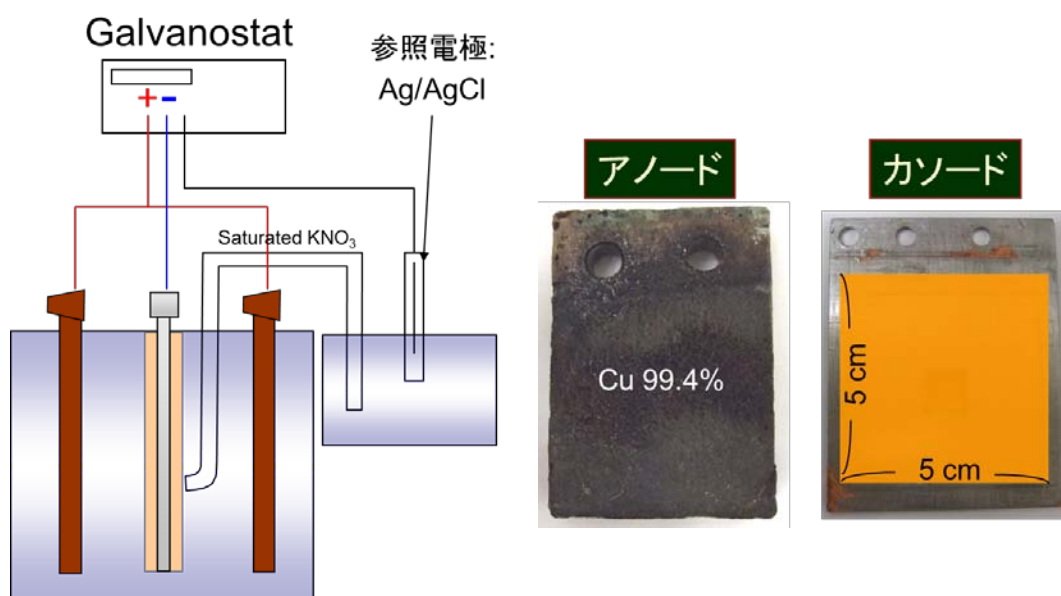


図 7 実験装置の模式図(左)と実験で使したアノードとカソード  
(0.8 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 1.9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に調製した。電流密度 360 A/m<sup>2</sup>、  
温度 65°C、チオ尿素 75 g/t<sub>ECu</sub>、塩化物イオン 60 mg/L、2 時間電析)

ニカワ連続添加設備の設計に先立ち、ニカワを連続的に供給することでも、完全に溶解させることができるかどうか確認するために、溶解性をビーカースケールで評価した。3 L の純水をビーカーにとって温度 40°C の恒温槽で保持し、その中にニカワを加え、マ

グネティックスターラーで攪拌溶解した。また、もうひとつの恒温槽を用いて純水を 40 °C に保温した。定量ポンプを用い、1.0 mL/min の速さでその温水を上記のニカワが溶解しているビーカーに送液しながら、ニカワ濃度が最初に設定した濃度に保たれるよう新たなニカワを 30 分に 1 回の速度で添加し、そのときの溶け残りの有無を目視で確認した。また、比較として、ニカワ濃度を上記の 2 倍にした場合、その溶け残りの有無についても評価した。次に、ニカワの溶解濃度は初期のままとし温水の添加速度を 1.0 mL/min から 4.0 mL/min にしたときのニカワの溶解性についても評価した。実験に使用した装置の模式図を図 8 に示す。

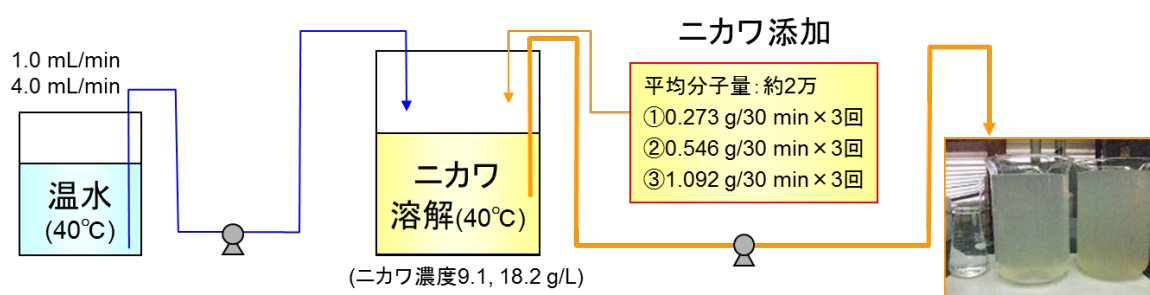


図 8 ニカワの溶解性を連続的に行って評価した実験装置の模式図

また、上記のビーカースケールの試験結果をもとに、実機溶解槽を用いてその溶解性を検証した。実機溶解槽の容量は 1 m<sup>3</sup>、蒸気加温をしながら溶解槽の温度を 40°C に維持し、溶解槽内のニカワ濃度が常に同一になるよう、手動で添加した。その液を定量ポンプで抜き出し、その溶解液に完全にニカワが溶解しているか確認した。

### 2.3 槽電圧に及ぼすニカワ添加量の影響

ラボスケールにおけるニカワ添加量とカソード電位ならびに槽電圧の関係を図 9 に示す。ニカワ添加量の増加に伴って、カソード分極が単調に増大した。これは、カソード表面への吸着量が増加したことに起因し、これまでの多くの報告と同じ傾向である。また、それに伴って槽電圧が増大し、その増大の程度はカソードの分極の程度とほぼ一致していた。

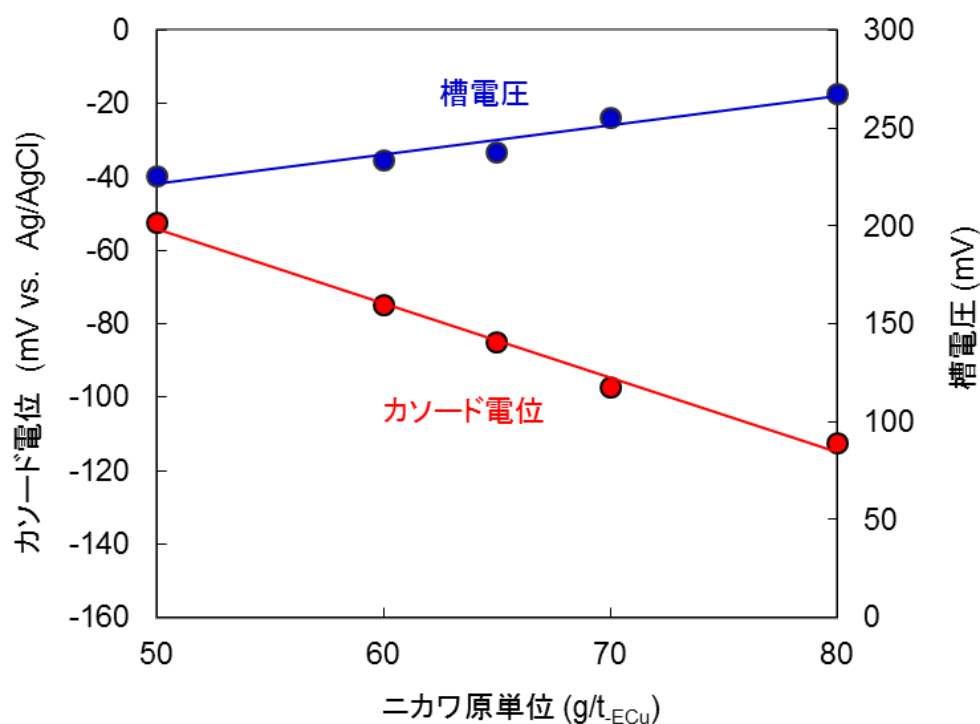
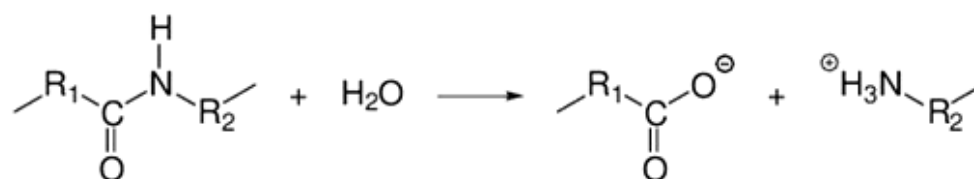


図9 ラボスケールにおけるニカワ添加量とカソード電位並びに槽電圧  
(0.8 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 1.9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に調製した。電流密度 360 A/m<sup>2</sup>、  
温度 65℃、チオ尿素 75 g/t<sub>ECu</sub>、塩化物イオン 60 mg/L、2 時間電析)

## 2.4 ニカワの分解挙動

ニカワは、そもそも牛皮や豚皮などのコラーゲンを物理化学的処理により変性させ、可溶化にしたものである。もともとのコラーゲンは3重らせん構造であるが、ニカワの製造過程において、酸処理や加熱によってその3重構造はほどけている<sup>25,26)</sup>。先述のようにその成分は、グリシン、アラニン、プロリンをはじめとするアミノ酸が繰り返しペプチド結合して構成しているが、酸と温度によってさらに加水分解していく。その分解は、以下のように進むといわれており、C-N, C-O間で主鎖が切断され、最終的にはアミノ酸単体に分解されることが報告されている<sup>15)</sup>。





また、高分子の分子鎖が切断されていく際に用いられる分解式は、式(1)と式(2)のような初期分子量と酸濃度の関数として知られている。

$$\frac{1}{(M_n)_t} = \frac{1}{(M_n)_0} + k't \quad (1)$$

$$k' = k [A] / (M_n)_0, \text{ min}^{-1} \quad (2)$$

$$k' = 1.5 \times 10^7 \exp(-9951 / T), \text{ min}^{-1} \quad (3)$$

ここで、 $(M_n)_t$ は時間  $t$  における平均分子量、 $(M_n)_0$ は溶解した直後( $t=0$ )の平均分子量、 $k$ は使用したニカワ固有の分解速度定数、 $[A]$ は硫酸濃度(g/L)、 $T$ は絶対温度(K)を示す。これらの式から、高分子の分解速度は硫酸濃度の上昇に伴って増大することが示唆される。また、Saban らは、硫酸濃度を 150 g/L と固定した条件において、ニカワの分解速度定数  $k'$  はアレニウスの関係に従い、温度の関数としても示されることを見出した。式(3)にその関数を示す<sup>19)</sup>。上記の式(1)と式(3)から、各温度において試算した分子量と実機における添加剤槽内の分子量の推移を比較して図 10 に示す。

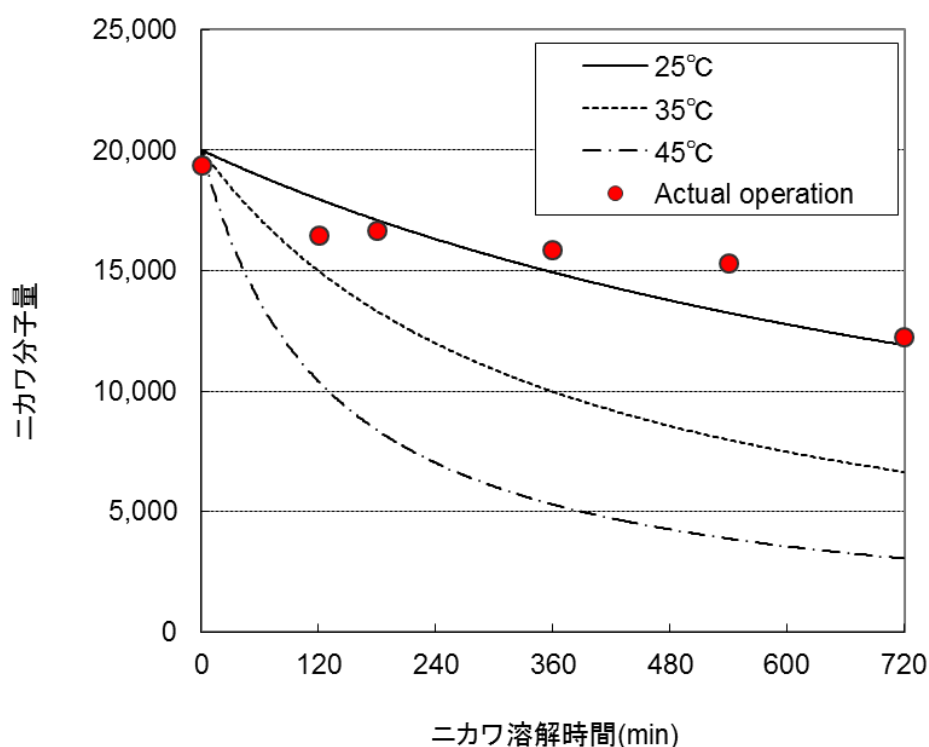


図 10 Saban らの式に基づいた 25°C, 35°C, 45°C におけるニカワの分解挙動  
(ニカワは玉野製錬所の初期分子量約 2 万のものを使用)

添加剤槽内の分子量の変化は、Saban らの温度 25℃における分解挙動とほぼ一致していた。玉野製錬所の実機におけるニカワは、溶解槽において、より高い 50℃付近で溶解されるが、その後、添加剤槽に送液され、ここで保持されながら電解液ヘッドタンクに給液される。ニカワ溶液が添加剤槽へ送液された後は、その槽内温度は室温まで低下するため、分解速度は Saban の 25℃における計算値に従ったと考えられる。

ところで、ニカワ溶液が給液ヘッドタンクを通して電槽に供給されると、電解液の高い硫酸濃度(185 g/L)と 65℃の温度によって、その分解は急速に加速される。Blechta らは、ニカワは平均分子量 400 以上からカソード分極作用を示し、3,700 以上でその分極作用は飽和すると報告している<sup>20)</sup>。電解槽に給液され、電槽から排出されるまでのニカワの滞留時間は約 4 時間であり、それを考慮すれば、電解槽に入る直前のニカワ分子量はできるだけ大きいほうが、平滑な電析を得るために有効である。そうすることによって、電解槽内における分子量 3,700 以上の分子量の割合が増大し、その分ニカワ添加量を低減させることができると考えられる。ニカワの分子量と電解液中の濃度に対して、カソード表面への吸着性を示した模式図を図 11 に示す。

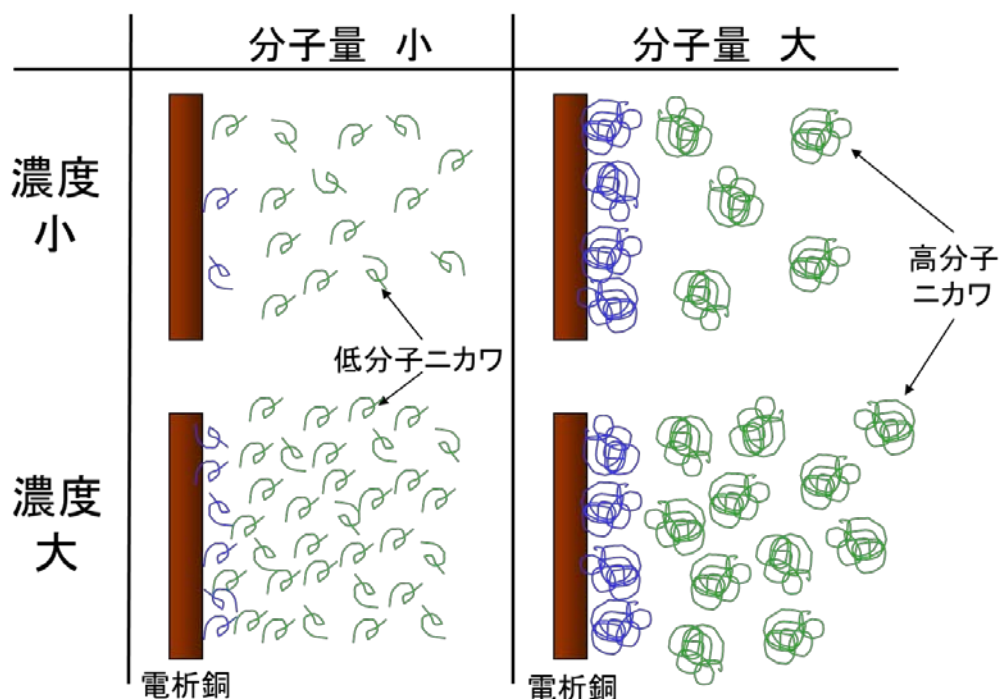


図 11 カソード表面に吸着するニカワの模式図



ニカワ分子を分解させずに電解槽へ添加することによって、カソード表面への吸着力を増加させ、その分余剰なニカワを減らすことができ、ニカワ原単位の削減や電圧低減(電力原単位低減)が期待できる。そこで以下では、ニカワを溶解した後、速やかに電解槽に添加する方法を実現するために、ニカワを連続的に溶解槽へ添加しながら、連続的に添加する設備設計を行った。

## 2.5 連続溶解・添加によるニカワ溶解性の評価

ニカワを連続的に溶解、添加するにあたり、溶解槽内への添加速度と溶解濃度についてビーカースケールの試験で調査を行った。その結果を表3にまとめる。ニカワの溶解開始における初期状態(initial)とその後に連続添加をはじめた後の連続状態(continuous)における定性的な溶解評価を行った。いずれのニカワ濃度およびニカワ投入量においても完全に溶解する時間はおおむね30分未満であり、その溶解性に問題はなかった。しかし、ニカワの溶解濃度18.2 g/L、ニカワ投入量0.546 g/(30min)では、ビーカーの3Lの水に最初に溶解する際にのみ溶け残りがわずかに見られたため、実機は、ニカワ溶解濃度9.1 g/L、ニカワ投入量0.273 g/(30min)を基準に設計することとした。

次に、上記のビーカースケールの試験結果をもとに、実機溶解槽を用いてその溶解性を検証した。実機溶解槽の容量は1 m<sup>3</sup>、蒸気加温をしながら溶解槽の温度を40℃に維持し、溶解槽内のニカワ濃度が常に9.1 g/Lになるよう、1回当たり630 gずつ手で8回添加した。その液を定量ポンプで抜き出し、その溶解液にニカワが完全に溶解していることを確認した。また、試験終了後、溶解槽内の液抜きを行い、槽内に溶け残ったニカワがないか確認したが、未溶解残渣はなく完全に溶解していた。図12に実機溶解槽を使って行った試験の写真を示す。

表3 ニカワの溶解性評価

Glue concentration (g/L)	Hot water addition rate (mL/min)	Glue addition rate (g/(30min))	Glue addition	Evaluation of glue solubility (initial)		Evaluation of glue solubility (continuous)	
				Solubility	Time for dissolution	Solubility	Time for dissolution
9.1	1.0	0.273	3 times	○	30 min	◎	< 30 min
18.2	1.0	0.546	3 times	△	45 min	◎	< 30 min
9.1	4.0	1.092	3 times	○	35 min	◎	< 30 min

(◎: Completely soluble, ○: Soluble, △: Partially insoluble)

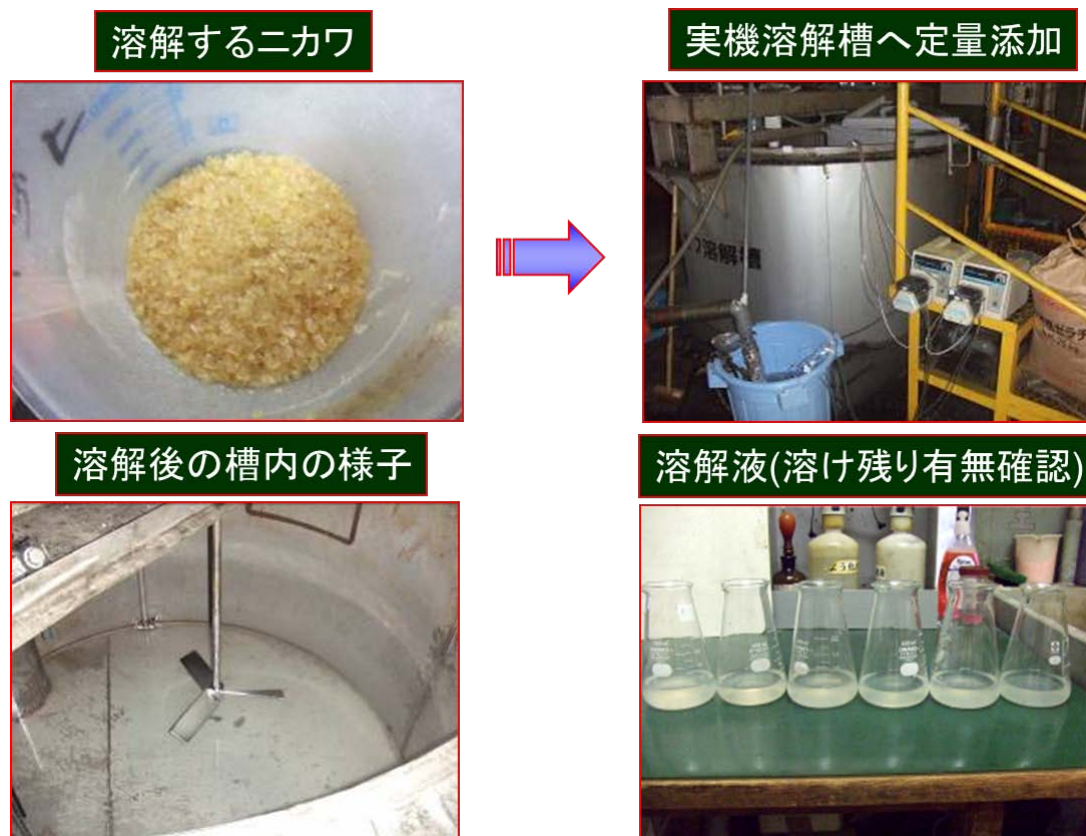


図 12 実機設備を利用したニカワの溶解性評価

## 2.6 実機でのニカワ連続溶解設備設計

図 13 に従来のニカワのバッチ式溶解のフローと新規に導入した連続溶解のフローシートをそれぞれ示す。連続溶解フローでは、ニカワを連続的に溶解し、そこから定量ポンプで、電解槽供給用のヘッドタンクへ直接添加できるように改善した。ニカワのホッパーの容量は 300 kg とし、約 1 週間分のニカワを受け入れ可能にした。そこから、30 分に 1 回の速度で定量フィーダーによって切り出しながら所定量計量し、溶解槽へ添加するようにした。計量は、ニカワが減った分だけ排出したことを計量装置で測定して検知するロスインウエイト方式を採用し、その精度は±5 g である。溶解槽の温度は 45℃ と従来のバッチ式からさらに 5℃ 下げて溶解するようにした。また、定期的な溶解槽の掃除を想定して、溶解槽は 2 基設置した。玉野製錬所の銅電解工場は、第 1 電解工場と第 2 電解工場の 2 つに分かれており、さらにその電解液系統が南北の 2 つに分割されている。定量ポンプは第 1 電解の電解液循環系統の北回路、南回路の 2 基、第 2 電解も北回路、南回路で 2 基設置し、設備的なトラブルに備えて、予備ポンプも設置した。また、

1日に添加された添加量をモニタリングし、設定量添加されたかを確認できるようにした。

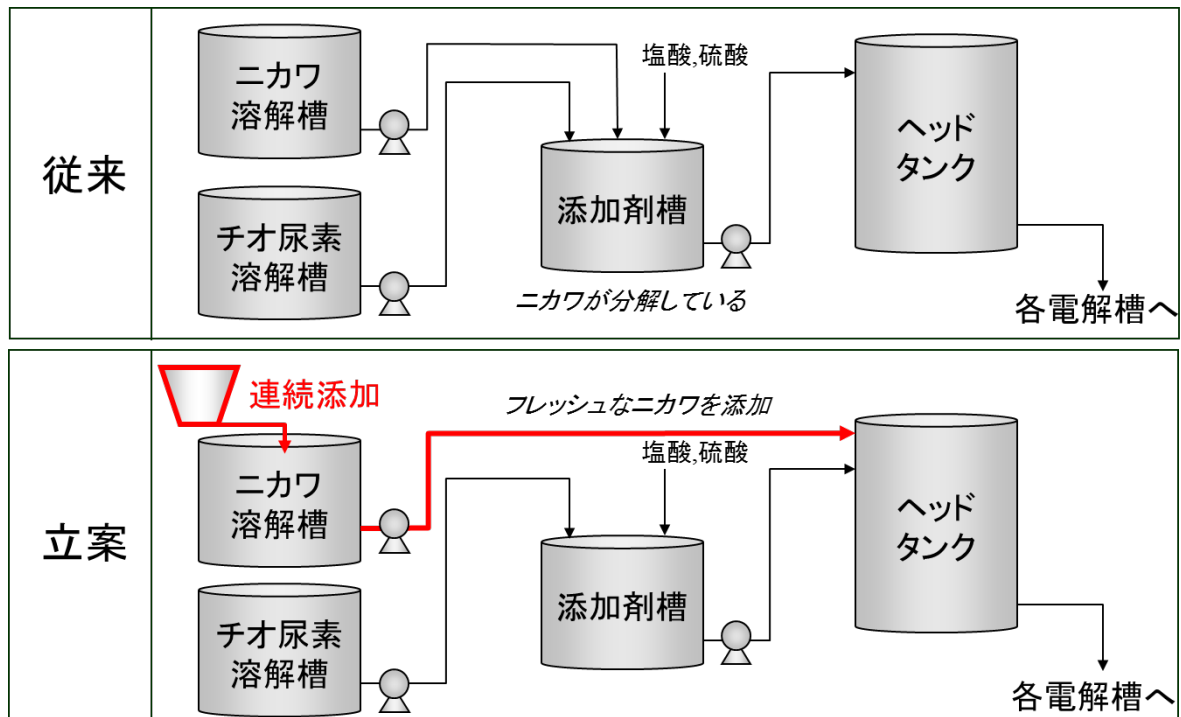


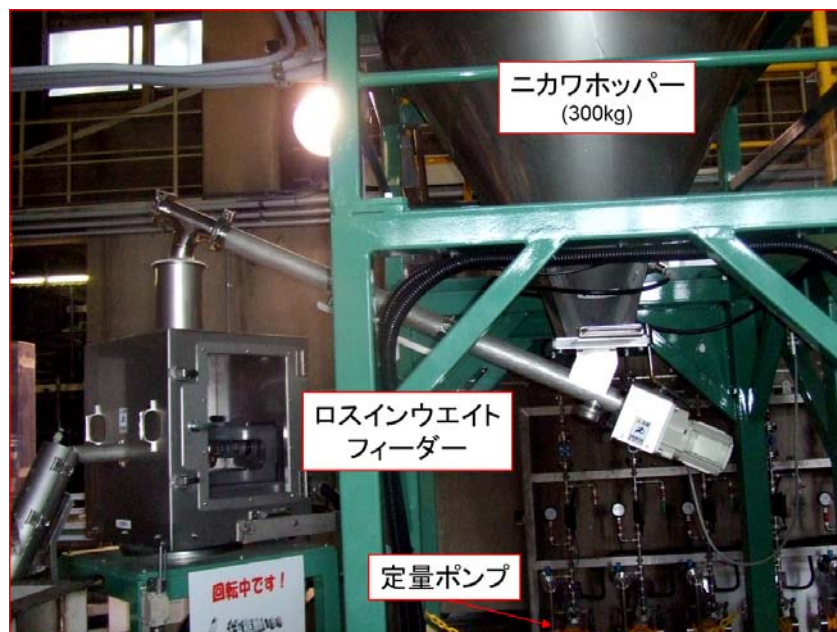
図 13 ニカワ連続溶解添加設備フロー

## 2.7 実機設備における評価

2010年4月より、玉野製錬所におけるニカワ連続溶解・添加設備の稼動を開始させた。その実機の写真を図14に、模式図を図15に示す。



(a) ニカワ連続溶解添加設備の外観



(b) ニカワホッパー、ロスインウエイトフィーダー、定量ポンプ

図 14 玉野製錬所ニカワ連続溶解添加設備



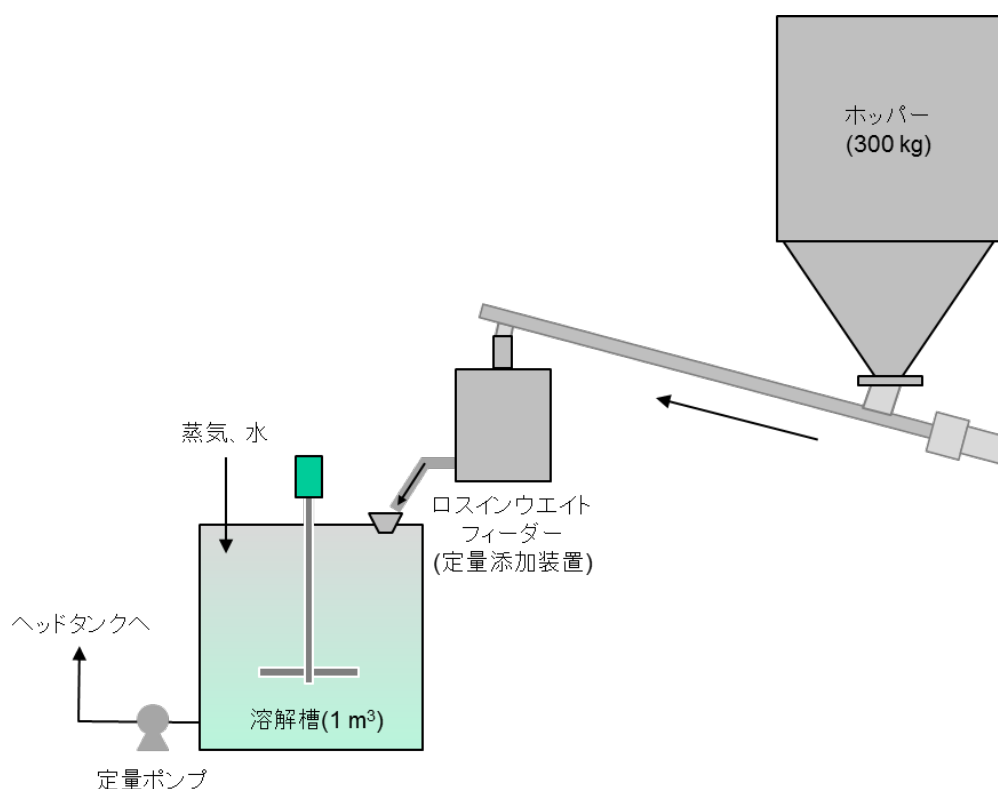


図 15 ニカワ連続溶解添加設備の模式図

まず実操業において、ニカワ分子量を従来のバッチ溶解と連続溶解を比較した。結果を図 16 に示す。ニカワ分子量は、溶解時の平均分子量が約 2 万であったものが、添加剤槽の中で 24 時間保持した場合、約 1 万 2 千まで 40% 減少することがわかった。バッチ式の溶解槽では、ニカワは 50℃で 6 時間かけて溶解され、さらに添加剤槽へ送液された後、24 時間保持される。そのため、それぞれの槽内で分解が進み、時間とともに分子量が減少したものと考えられる。

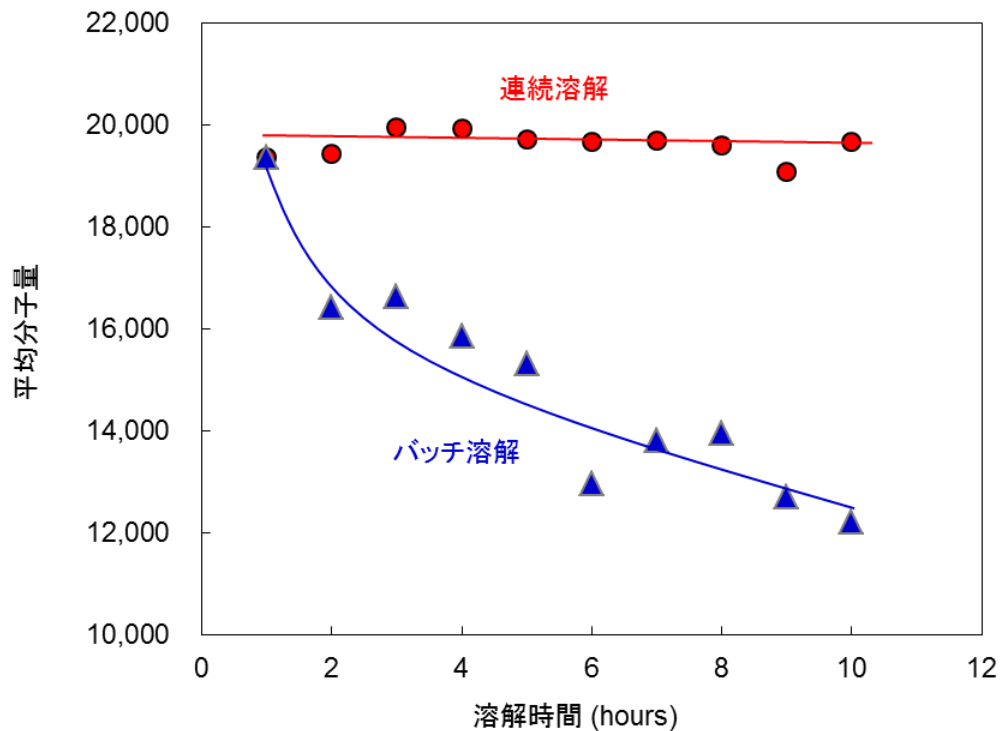
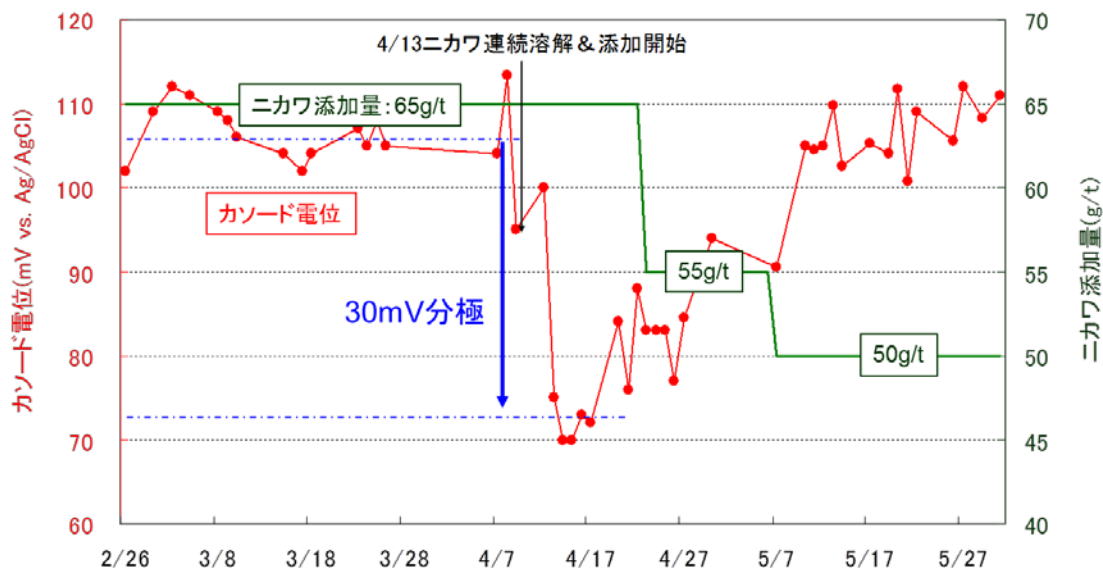
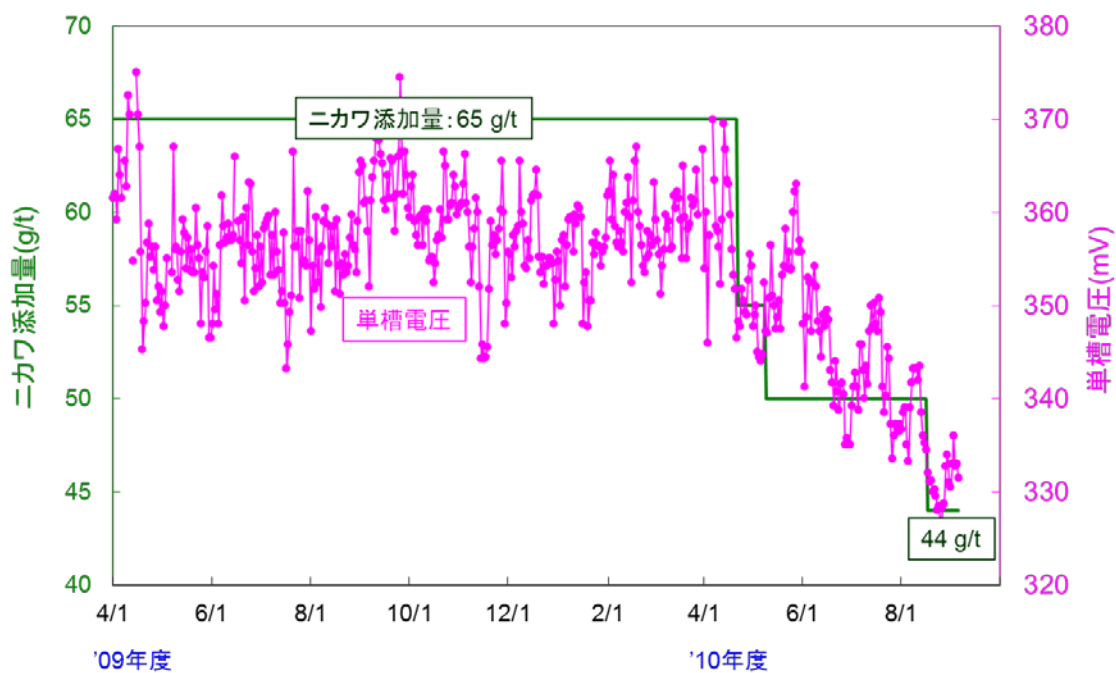


図 16 ニカワバッチ溶解と連続溶解設備のニカワ分子量の経時変化

連続溶解・添加設備を用いた実操業において、ニカワの添加量は  $65 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  とバッチ式の添加量と同じにした。このニカワ添加量  $65 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  のもとで連続溶解を始めたところ、カソード電位は約  $30 \text{ mV}$  低下した。図 17(a)に実機におけるカソード電位の推移を示す。これは、ニカワの分解が抑制されたことにより、カソード分極が増大したためと考えられる。カソード電位が約  $30 \text{ mV}$  低下することで電気銅の析出状態が悪化したことから、ニカワ添加量を  $55 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$ 、 $50 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  と段階的に低減させた。槽電圧はニカワ添加量の低減に伴って低下し、ニカワ  $65 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  における  $360 \text{ mV}$  からニカワ  $50 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  における  $330 \text{ mV}$  まで  $30 \text{ mV}$  低減するに至った。槽電圧の推移を図 17(b)に示す。これらのことから、ニカワ分子量がカソード電位に大きく影響し、結果として槽電圧に影響を及ぼしていることが改めて実証されると同時に、これら一連の改善の結果、電力原単位も従来の  $366 \text{ kWh/t}_{\text{ECu}}$  に対し、 $359 \text{ kWh/t}_{\text{ECu}}$  まで低減させることができた。図 18 に電力原単位の推移を示す。



(a) 玉野製錬所におけるカソード電位の推移



(b) 玉野製錬所における単槽電圧の推移

図 17 ニカワ連続溶解添加設備の稼働前後におけるカソード電位と単槽電圧の推移

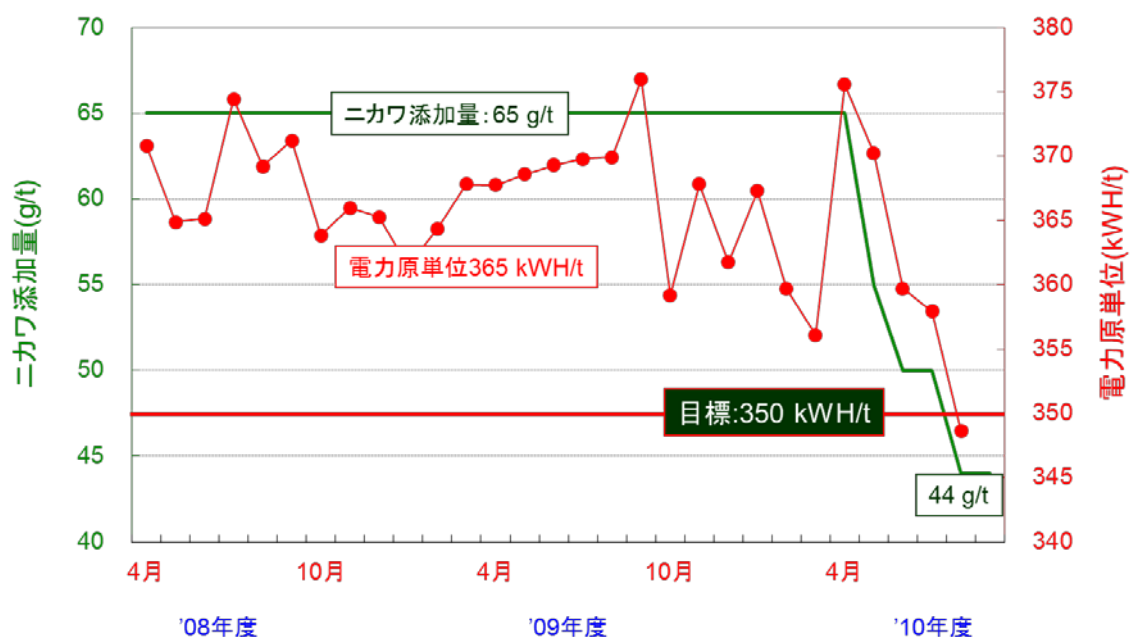


図 18 玉野製錬所におけるニカワ添加量と電力原単位の推移

さらに、新しい連続溶解設備ではニカワホッパーの容量を 300 kg とし、約 1 週間分のニカワを貯蔵できるようにしたため、従来行っていた 25 kg/袋の紙袋を 1 日 2 袋投入していた方法から 300 kg のフレコンで 10 日に 1 回の投入となり、このことは作業の軽減にもつながった。また、従来はニカワ溶解をバッチで行っていたため、その溶解液を添加剤槽に送液する作業が毎日発生していたが、自動で送液できるようにしたため、その作業も必要なくなった。

以上のことから、上記の設備稼働によりニカワ原単位削減による物品費 23%の低減、電圧低減による電力原単位 2%低減に加え、ニカワ溶解作業および送液作業の作業軽減も達成できた。

## 2.8. まとめ

2010 年 4 月に上記ニカワ連続溶解、添加設備が稼働し始め、現在順調に稼働している。本設備の稼働前後において、ニカワ添加量を 65 g/t<sub>ECu</sub> としてカソード分極を比較した結果、稼働後にカソード電位が急速に分極し始めた。ニカワが電解槽に入る前まで、ほとんど分解されずに平均分子量約 2 万のレベルで添加されるようになったため、有効なニカワ



量が増え、ニカワが電析銅表面に安定的に吸着したと推察された。この推定にもとづき、ニカワ添加量を導入前の  $65 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  に対し、 $55 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$ 、 $50 \text{ g/t}_{\text{ECu}}$  と段階的に低減させることができた。これによって世界でもトップレベルの少ない添加量を達成した。図 19 に電流密度  $300 \text{ A/m}^2$  以上の電解工場におけるニカワ添加量の実績値を示す。

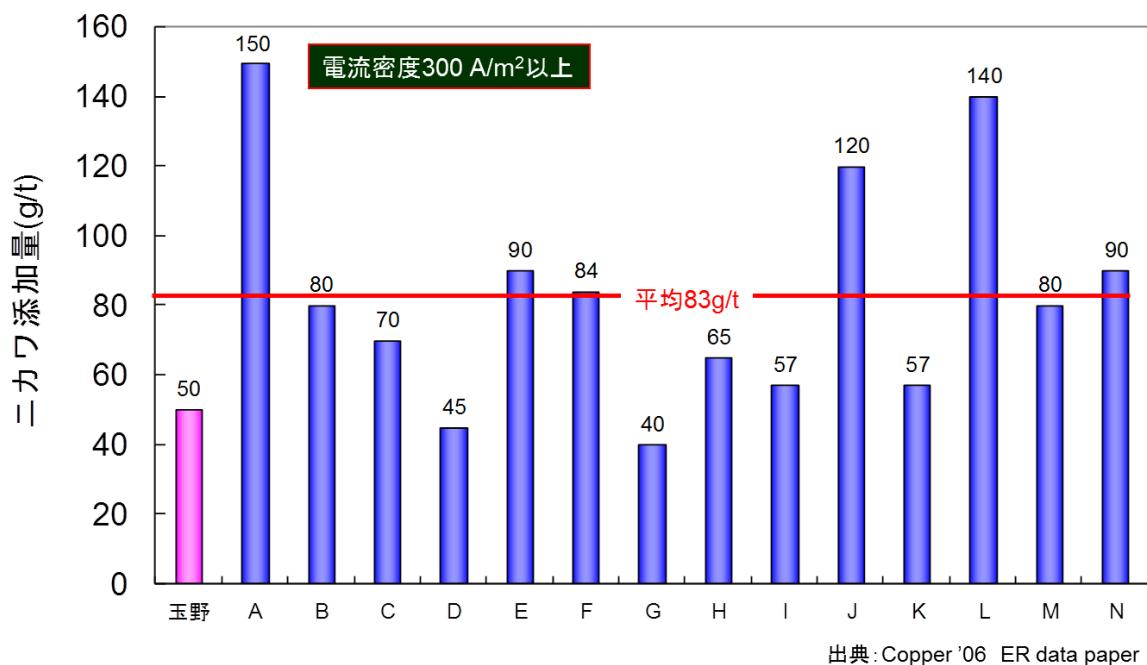


図 19 世界の電解工場におけるニカワ添加量  
(電流密度  $300 \text{ A/m}^2$  以上の電解工場)

また、電力原単位についても 2009 年度の  $366 \text{ kWh/t}_{\text{ECu}}$  に対し、 $359 \text{ kWh/t}_{\text{ECu}}$  まで低減させることに成功した。さらに、これまで行ってきた溶解槽へのニカワ投入や送液作業がなくなり、作業改善にもつながった。今後は、チオ尿素や塩酸(塩化物イオン)との最適な添加比率を確立し、さらにニカワ添加量の低減を進めていく。

## 参考文献

- 1) J. J. Kelly and A. C. West : J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 3472-3476.
- 2) J. J. Kelly and A. C. West : J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 3477-3481.
- 3) S.-L. Ko, J.-Y. Lin, Y.-Y. Wang and C.-C. Wan : Thin Solid Films , **516** (2008), 5046-5051.
- 4) R. Rashkov and C. Nanev : J. Appl. Electrochem., **25** (1995), 603-608.
- 5) K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil and G. Ertl : J. Electrochem. Soc., **150** (2003), 657-664.
- 6) M. E. Huerta Garrido and M. D. Pritzker : J. Electrochem. Soc. **155** (2008), 332-339.
- 7) L. D. Burke and R. Sharna : J. Electrochem. Soc. **155** (2008), 285-297.
- 8) S. E. Afifi, A. A. Elsayed and A. E. Elsherief : J. Metals, February (1987), 38-41.
- 9) S. Krzewska, L. Pajdowski, H. Podsiadly and J. Podsiadly : Metall. Trans. B, **15** (1984), 451-459.
- 10) H. Yamaguchi and T. Yamashita : J. Mater. Soc. Jpn., **43** (2006), 279-284.
- 11) G. A. Hope and G. M. Brown : Electrochemical Proceedings Vol. 96-6, p.429-438
- 12) D. W. Collins and J. B. Hiskey : Proceedings of Copper 99-Cobre 99 International Conference Vol.III – Electrorefining and Electrowinning of Copper, p.461-477 (1999)
- 13) S. Jin and E. Ghali : Canad. Metall. Quart. **40** (2001), 433-440.
- 14) J. P. Healy and D. Pletcher : J. Electroanal. Chem., **338** (1992), 155-165.
- 15) W. Schnabel, translated by J. Soma, Kobunshi no Rekka. (Shokabo, Tokyo), p.203-205 (1993).
- 16) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, Y. Ozaki, T. Akiyama and H. Fukushima : Shigen-to-Sozai, **119** (2003), 569-572.
- 17) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, K. Izumi, T. Akiyama and H. Fukushima : Shigen-to-Sozai, **119**, (2003), 663-667.
- 18) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, A. Fujimoto, H. Kuboyama and H. Fukushima : Journal of MMIJ, **124** (2008), 626-631.
- 19) M. D. Saban, J. D. Scott and R. M. Cassidy : Metall. Trans. B., **23** (1992), 125-133.
- 20) V. K. Blechta, Z. Z. Wang and D. W. Krueger : Metall. Trans. B., **24** (1993), 277-287.
- 21) P. Stantke : JOM, **54**, p.19-22 (2002)
- 22) P. Stantke : Cu 2007 Copper Electrorefining and Electrowinning, Volume V, p.243-252 (2007)
- 23) B. Langner and P. Stantke : Proceedings EPD Congress, p.559-569 (1995)

- 24) M. Stelter and H. Bombach : Cu 2007 Copper Electrorefining and Electrowinning, Volume V, p.575-586 (2007)
- 25) K. Suzuki : Journal of the Society of Photographic Science and Technology of Japan, Vol.67 (4) p.379-385 (2004)
- 26) K. Sutoh and H. Noda : Biopolymers, **13** (1974), 2391-2404.

### 3. 銅電解精製におけるワックスレスパーマネントカソードプロセスのラミネーション界面

#### 3.1 緒言

銅電解精製のプロセスの主流は、まず薄いカソード銅板を製造しそれに電析させる“種板プロセス”から、繰り返し使うことのできるステンレス板に直接電析させる“Permanent Cathode プロセス”(以下 PC プロセスと表記)に変わりつつある。PC プロセスには ISA 方式と KIDD 方式の二種類があり、両者の主な違いは、電析した電気銅をステンレスカソードから剥ぎ取る際、電析銅下部で二枚に分けるかどうかである。すなわち、二枚に分ける場合が ISA 方式、分けない場合が KIDD 方式である。ISA 方式は 1978 年にオーストラリアで開発されその歴史は古い、開発当時から 1999 年頃までは、ステンレスカソードの周囲にワックスを塗布してその部位に電析しないようにする“ワックスタイプ”しかなく、日本国内のユーザーからは電気銅にワックスが付着するという品質の問題で採用されなかった。2000 年になって、ワックスを使用しない“ワックスレスタイプ”が開発され、日本でも“ワックスレスタイプ”の ISA 方式が、パンパシフィック・カップー(株) 日立精銅工場を皮切りに普及しはじめるようになった<sup>1)</sup>。日比共同製錬(株) 玉野製錬所においても、2006 年に PC プロセスを第 2 電解工場に採用した<sup>2)</sup>。しかしながら、ワックスレス PC プロセスには、解決すべき大きな課題が残されている。それは、電解槽配管やブスバーの工事、あるいは突発的な停電等で通電を長時間停止する場合、ラミネーションという問題が発生することである。ラミネーションとは、停電前に電析した銅層と停電後再通電してから電析した銅層が界面をはさんで二層に分かれ、所定の通電後に電気銅をカソードから機械的に剥ぎ取る際、その界面によって電気銅下端の亀裂が、二層目(再通電後の銅層)に進展しにくくなる現象をいう。図 1 に通常の剥ぎ取り動作とラミネーションが発生した場合の剥ぎ取り動作を示した模式図を示す。また、図 2 に正常に剥ぎ取りが行われる場合の電気銅下部における亀裂進展と、ラミネーション発生時における亀裂進展を示したカソード断面の模式図と光学顕微鏡写真を示す。亀裂がスムーズに進展しない場合、PC 剥取機においてフラッピングと呼ばれる繰り返し荷重により、二層目へ亀裂を強引に進展させる必要がある。ワックスレス PC 方式では、通常はフラッピングを 1 回行うだけで電気銅を完全に剥ぎ取ることができ、そのときの剥取速度はカソード 1 枚当たり平均 7 秒である。

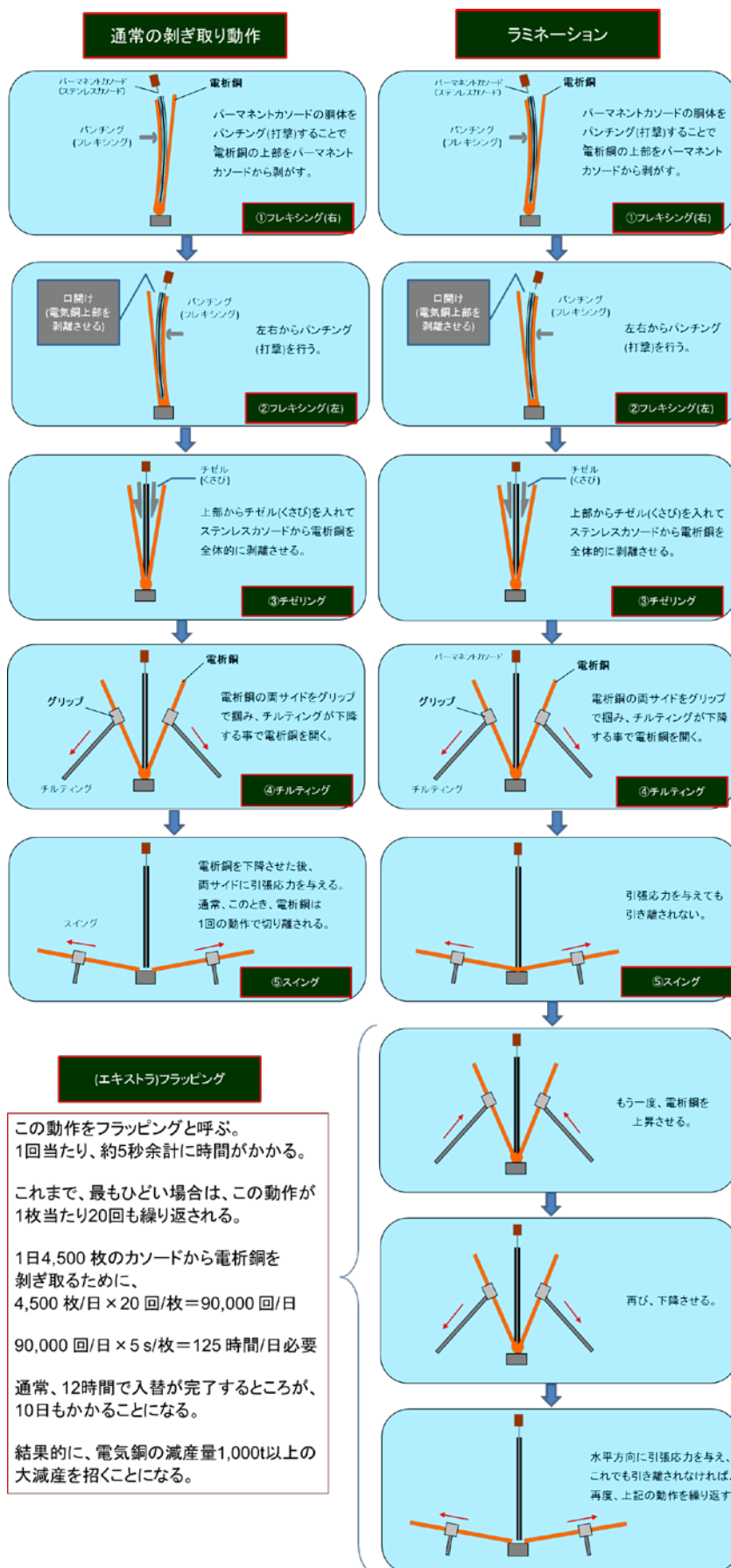
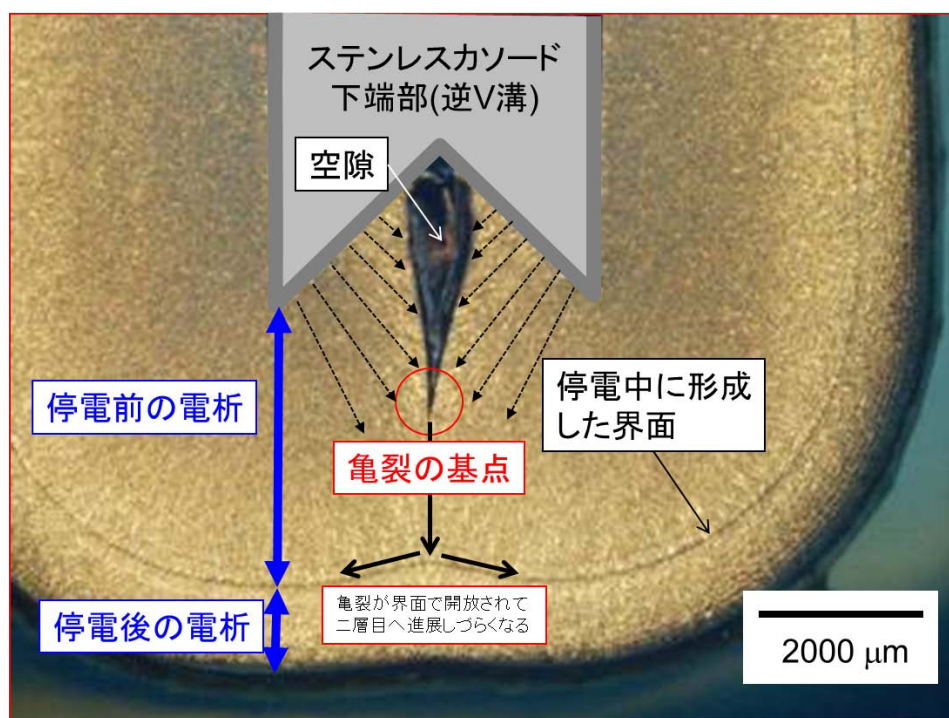
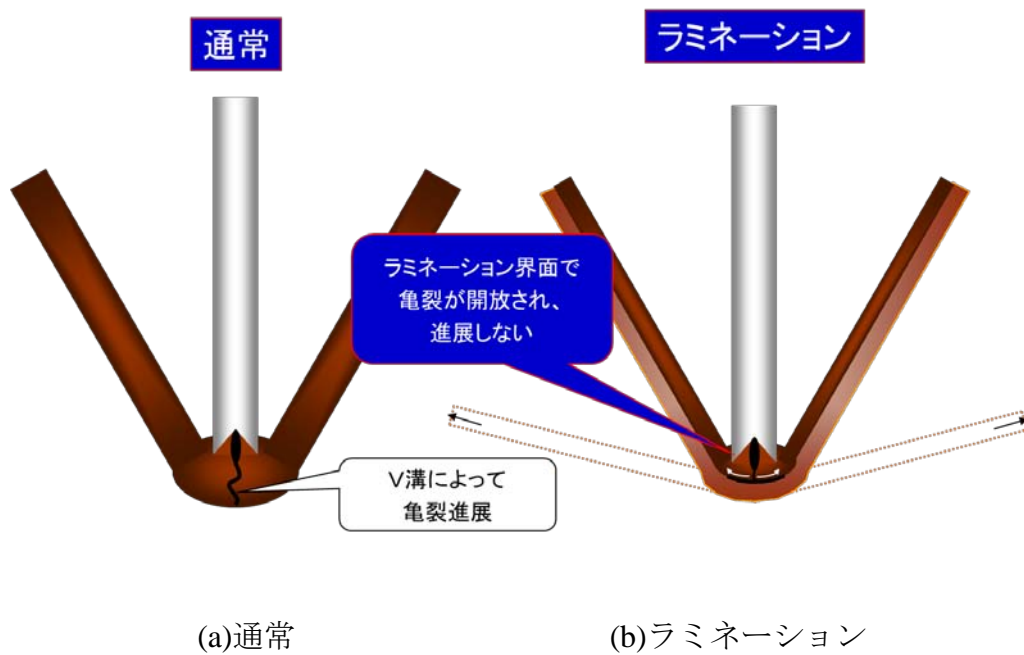


図1 通常の剥ぎ取り動作とフラッピング動作



(c)ラミネーション界面の光学顕微鏡写真

図2 電析銅下部の亀裂進展の模式図(通常とラミネーションの比較)

しかしながら、ラミネーションが発生した場合、フラッピング回数は最大で 20 回にもなり、約 100 秒/枚もの処理時間を要することがある。停電時間 6.5 時間および 34 時間の場合に玉野製錬所の実機で実際に要した PC 剥取機フラッピング回数を図 3 に示す。

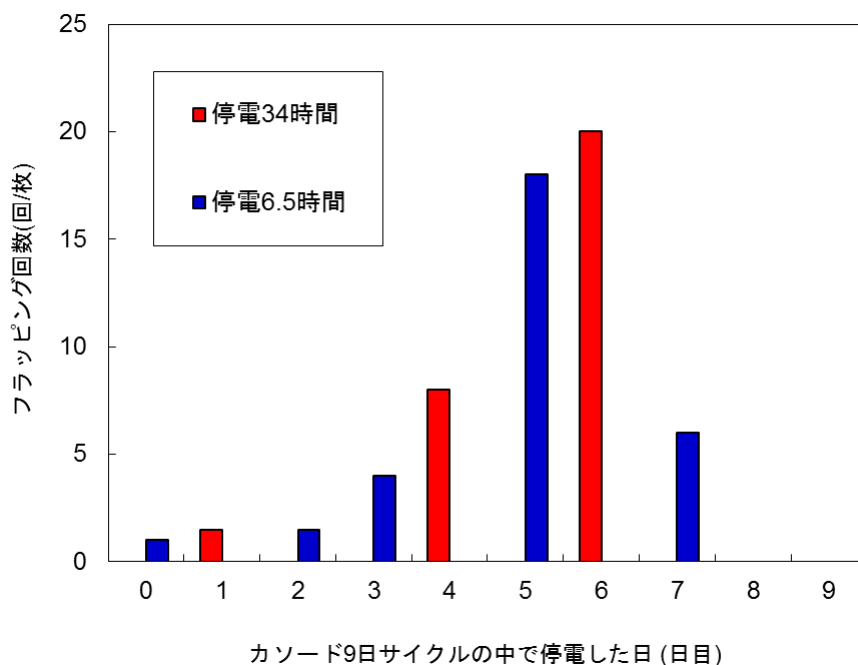
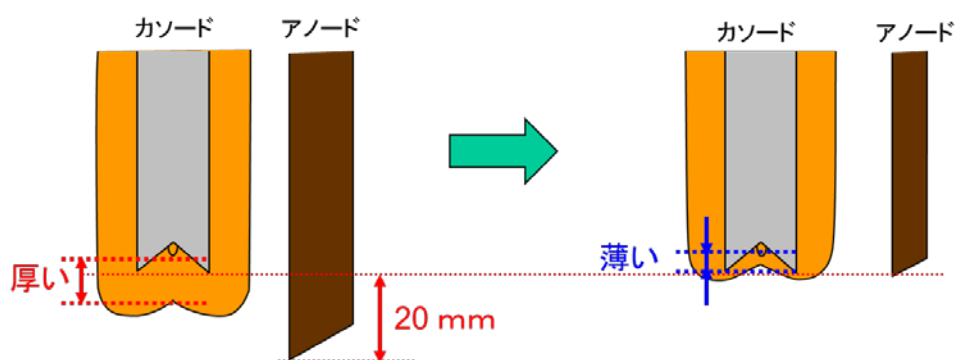


図 3 玉野製錬所におけるフラッピング実績(2006～2007 年)

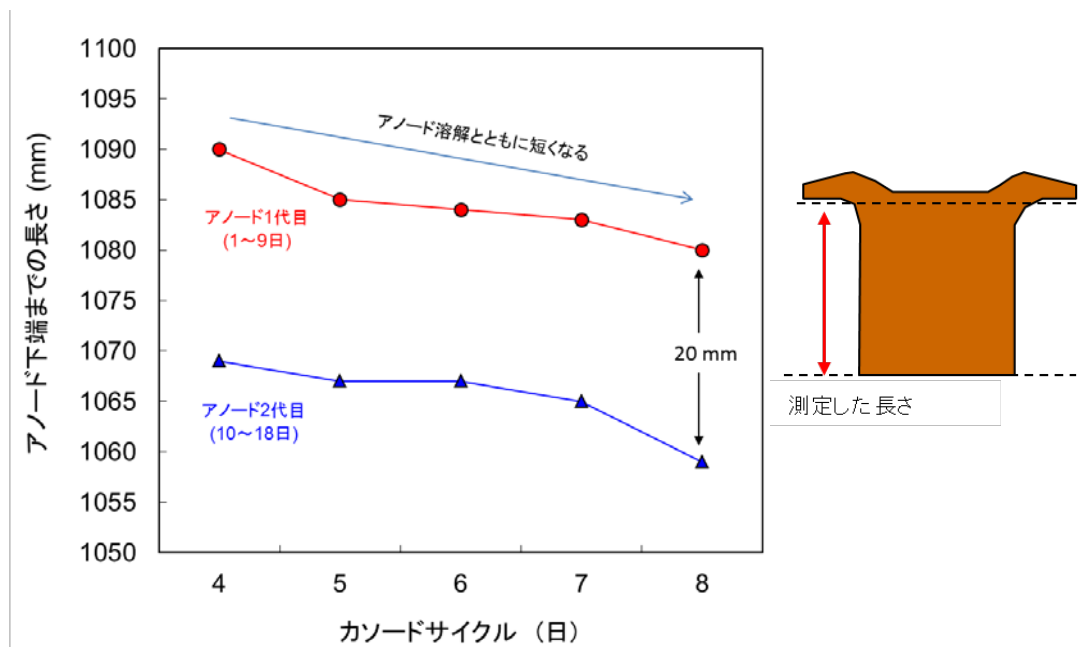
玉野製錬所の銅電解精製は、アノード 18 日サイクル、カソード 9 日サイクルで電解を行っている。この場合、カソードは、サイクル 9 日目で一旦引き揚げられ、電析銅をステンレスカソードから剥ぎ取った後、そのカソードを新たに電解槽に装入して使用するが、アノードは、さらに 9 日間電解を行った後、電解槽から引き揚げられて新しいアノードに入れ替えられる。ここで、前半のアノードを 1 代目、後半のアノードを 2 代目と称す。アノード 1 代目において、新しいカソードを装入して通電した後、4～6 日目に停電した電解槽からの引揚製品において、ラミネーションが最も顕著であった。これは、アノードの長さが 1 代目でアノード溶解に供した日数が短いことから、アノードの多くはまだ溶け残った状態であるため、アノードの上下方向の長さが長いことに起因している。つまり、アノードの長さがカソードに対して相対的に長い場合、エッジ部の電流分布を考えたとき、カソード下部で電析がより進行して電析銅がより厚くなるため、剥ぎ取り機において剥ぎ取りにくくなることが経験的にわかっている。図 4 にカソード下部の電

析銅の厚さを示した模式図を示す。また、カソード9日サイクルのうち、何日目  
に停電が入るかによっても剥ぎ取り性への影響が異なることもわかっている。図  
3に示すフラッピングの実績において、カソードライフ9日の中で、5～6日目に  
停電した電析銅で最もひどいラミネーションが発生したが、これは、停電前後の  
一層目と二層目の厚さがほぼ同等になることに起因していると考えられる。つま  
り、逆V溝の下に形成した空隙の亀裂先端エネルギーが、一層目の亀裂進展によ  
ってある程度消費された後、界面で開放されるため、二層目に亀裂を進展させる  
ための駆動力が減少してしまうことに起因していると考えられる。



(a) アノード1代目(1～9日目)

(b) アノード2代目(10～18日目)



(c) カソードサイクルに対するアノード耳下から下端までの長さ

図4 アノード1代目と2代目のアノード下端までの長さ



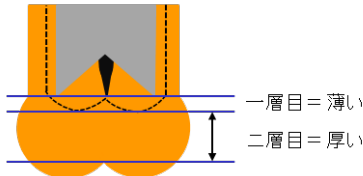
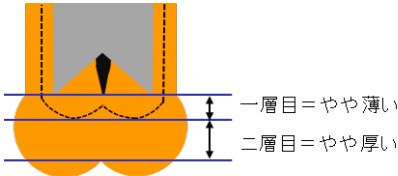
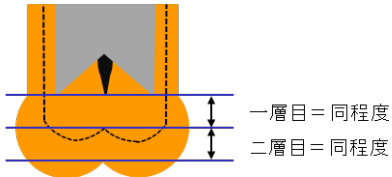
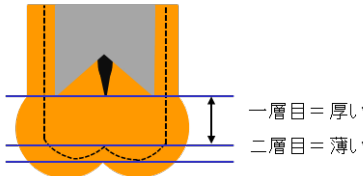
停電後 経過日数	カソード下部の電析厚さ	剥取性
1～2日後	 一層目＝薄い 二層目＝厚い	○
3日後	 一層目＝やや薄い 二層目＝やや厚い	△
4～6日後	 一層目＝同程度 二層目＝同程度	×
7～9日後	 一層目＝厚い 二層目＝薄い	○

図5 カソードサイクルにおける一層目と二層目の電析銅の厚さと  
その剥ぎ取り性比較

カソードサイクルにおける一層目と二層目の電析銅厚さとその剥ぎ取り性について図5に模式図を示す。このようなラミネーションが発生すると、一組の引揚製品が剥取機を占有する時間が長くなるため、その結果、極板の入替が所定時間内でできなくなり、数百t～2,000tもの電気銅減産につながる。ラミネーションの抑制には、ワックスレスPC方式において停電によって生じる界面についての詳細な知見を得た上で対策を考えることが重要である。本研究では、界面生成物の同定ならびにその生成機構を考察することを目的とした。

### 3.2 実験方法

玉野製錬所の実機の精製炉で精製した熔融銅（Cu 品位 99.4%の粗銅の銅湯）をラボスケールの金型で鋳造し、高さ 67 mm、幅 48 mm の寸法のアノードを作製した。カソードには SUS316 のステンレス板から縦 75 mm、横 62 mm に切り出し、電析面積が 50 mm × 50 mm になるようシール材でマスキングしたものを用いた。電解槽は塩化ビニル製であり、そのサイズは長さ 25 mm、幅 70 mm、深さ 90 mm である。参照電極には、飽和 KCl 水溶液に浸漬した Ag/AgCl 電極を用いた（電位 0.199 V vs. SHE, 25°C）。ポテンショスタットには北斗電工製の HAG-3001 を用いた。電解液は玉野製錬所電解工場において実機で使用している電解液（0.8 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 1.9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.5mmol/L HCl）を用い、電流密度 350 A/m<sup>2</sup>、温度 65 °C で 2 時間電析した。図 6 に実験装置の模式図を示す。

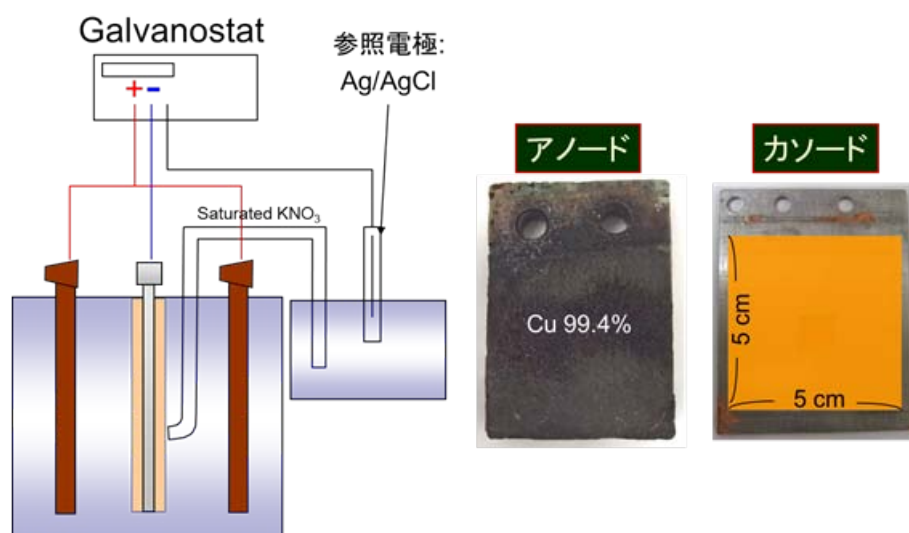


図 6 実験装置の模式図(左)と実験で使したアノードとカソード

(0.8 mol/L CuSO<sub>4</sub>, 1.9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.5mmol/L HCl

電流密度 350 A/m<sup>2</sup>, 温度 65°C, 2 時間電析)

その後、任意の長さの停電時間を設定した後、必要に応じて再び通電を行った。なお、停電時間中には、電解液の循環給液は停止し、電解槽中にカソードを静置することで、実機における停電と同じ状況を再現した。電析銅表面は蛍光 X 線分析装置（リガク ZSX Primus II）によって定性分析した。断面 SEM（走査型電子

顕微鏡) 観察は、試料を化学研磨した後、日本電子製 JXA-8500F により行った。XRD (X 線回折) による表面生成物の同定は理学電機製 RINT2200 により行った。また、XPS (X 線光電子分光、アルバック・ファイ製 5600MC) を用いた生成物の深さ方向の解析も行った。一方、電気化学 QCM (Seiko EG&G QCA917) を用い、停電中 (開回路状態) の銅表面への生成物の成長挙動 (質量変化) について調べた。作用極には、Ti をバッファ層として Cu を蒸着させた電極面積  $0.196\text{ cm}^2$  の水晶振動子を用いた。このとき用いた電解液は上記のものから HCl をとったもの ( $0.8\text{ mol/L CuSO}_4$ ,  $1.9\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ) であり、マグネチックスターラーで攪拌するとともに電解液温度を  $60^\circ\text{C}$  に保った。ここでは、測定途中に 35% の塩酸を浴中の塩素濃度が  $1.5\text{ mmol/L}$  になるまで滴下し、そのときの生成物の吸着量の変化を観測した。さらに、攪拌の有無が生成物の成長挙動に与える影響も調査した。

### 3.3 結果と考察

停電時間を、0、5、16、24 時間に設定し、その後再び 10 分間通電 (電析 Cu 厚さ  $3.9\text{ }\mu\text{m}$  に相当) した試料について、その表面を蛍光 X 線装置によって分析し、表面近傍の塩素含量を調べた結果を図 7 に示す。図 7 から明らかなように、停電時間が長くなるとともに電析銅表面近傍の塩素含量は上昇した。

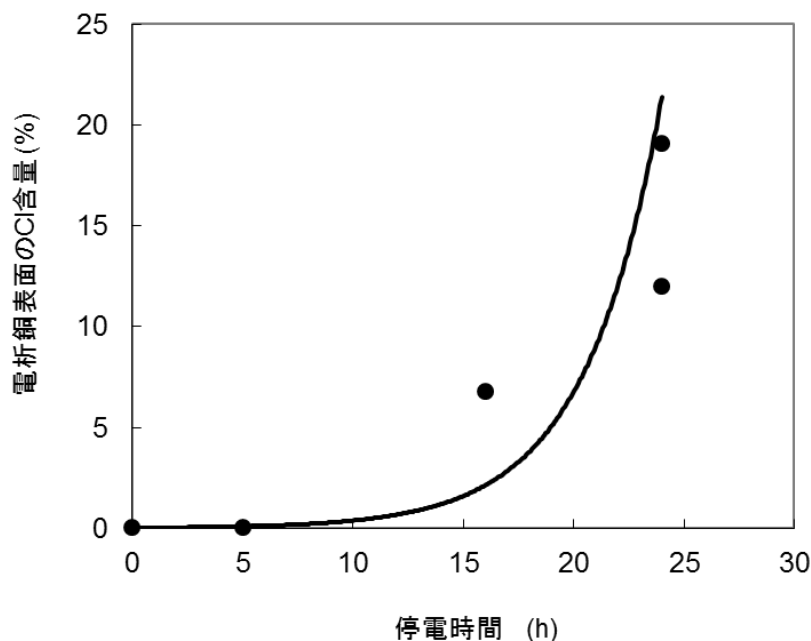


図 7 停電時間と電析銅表面の塩素含有

そこで、停電時間を 24 時間とし、その後再通電を行わず浴から取り出した試料について、表面近傍の断面 SEM 観察を行った。このとき、電析銅の表面には白色の生成物が見られた。図 8 は断面をやや斜めから撮影した SEM 写真だが、厚さ 5  $\mu\text{m}$  程度の生成物が表面に析出していることがわかる。図 9 は図 8 と同じサンプルにおいて EPMA 観察を行った結果である。電析銅表面には Cl が存在していることが確認された。

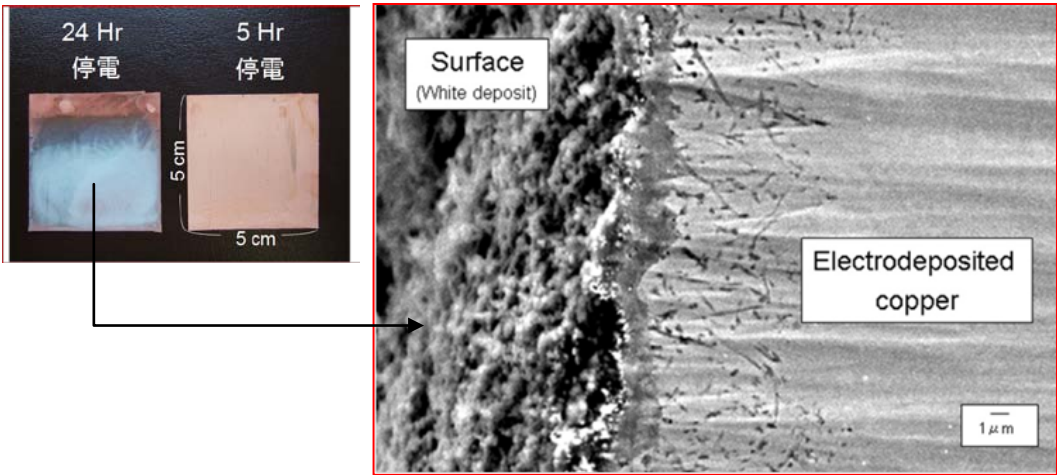


図 8 電析銅表面を斜めから観察した SEM 写真

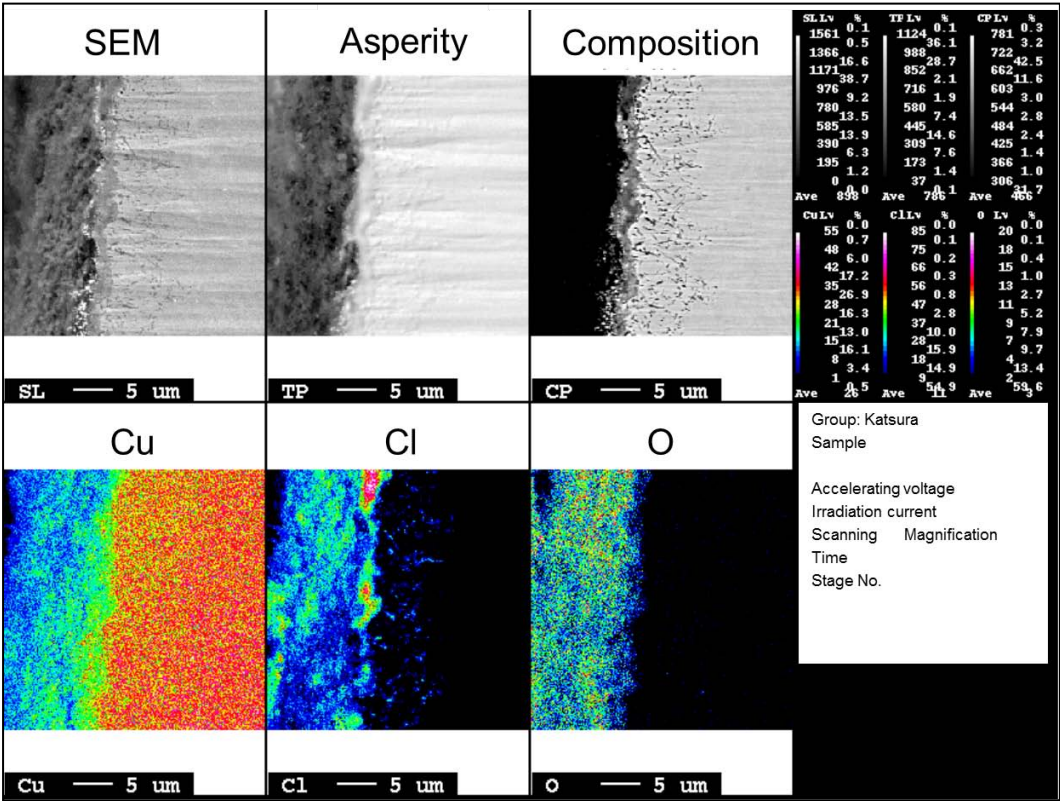


図 9 電析銅表面を斜めから観察した EPMA 観察の結果

さらに、この生成物を、XRD を用いて同定したところ、図 10 に示すように塩化第一銅  $\text{CuCl(s)}$  を主成分とすることがわかった。また、同じ試料について、XPS を用いて深さ方向の分析を行った結果、図 11 に示すように 198~200 eV 付近に Cl の存在を示すピークが見られ、深さ数  $\mu\text{m}$  においても塩化物が存在していることが示唆された。

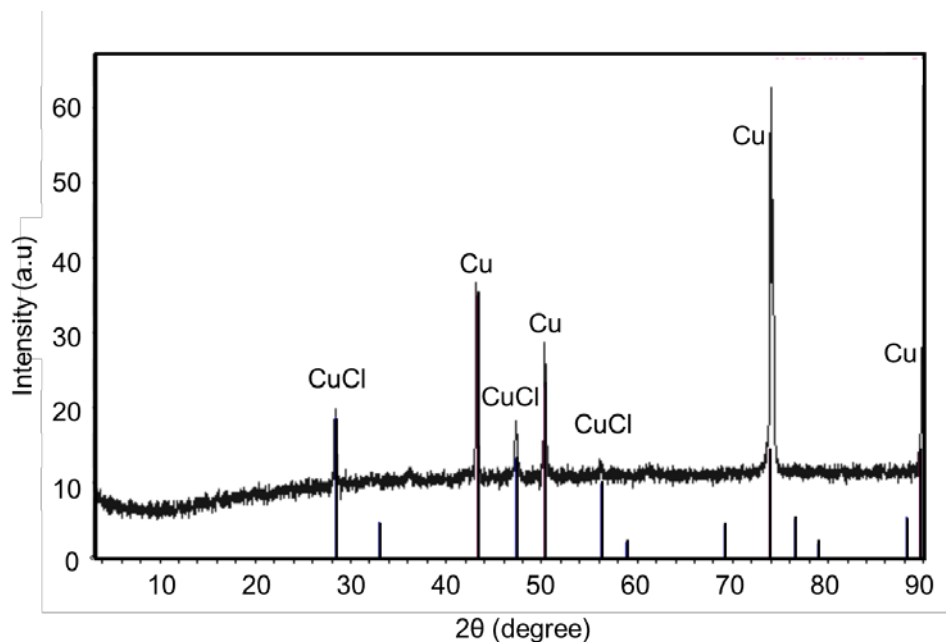


図 10 電析銅表面に生成した白い結晶の XRD 同定

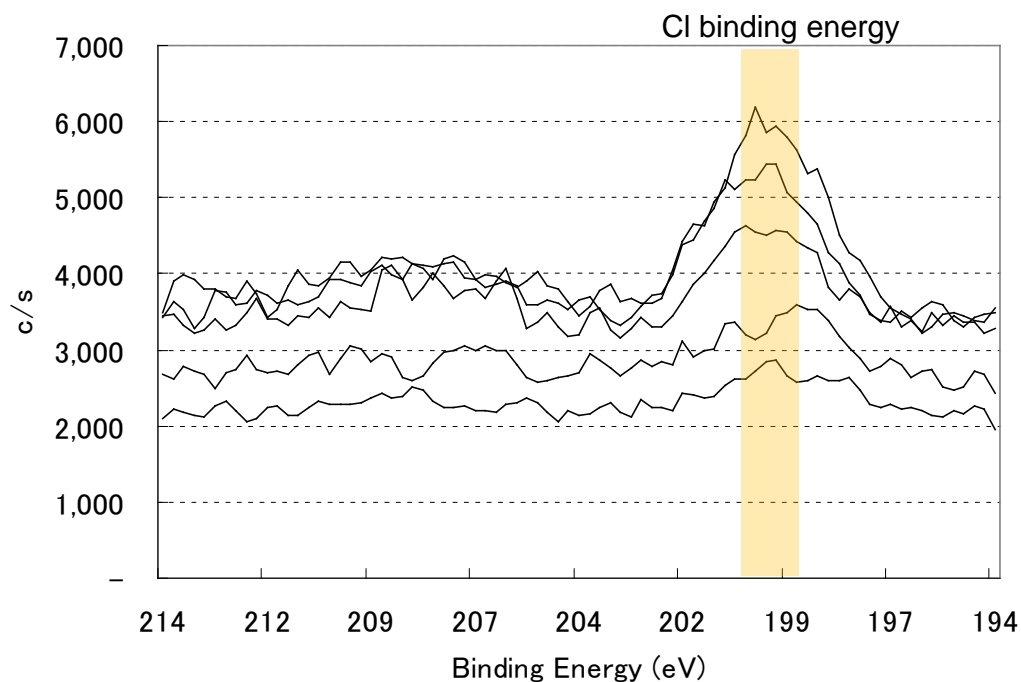
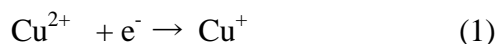


図 11 電析銅表面に生成した白い結晶の XPS による深さ方向の分析

以上の結果から、実操業での停電によって、電析した一層目と二層目の間に生成する界面生成物は  $\text{CuCl(s)}$  であると推察された。なぜ  $\text{CuCl(s)}$  が生成するのか、次にその考察を行った。カソードから  $\text{Cu}^{2+}$  イオンへの電子移動が逐次反応であると考え、通常の電析過程では、連続的に起こる以下の式(1)および式(2)に従って銅が電析していると考えてよい。

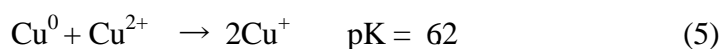


この過程において、塩化物錯体を形成しやすい 1 価の銅イオンの一部は、電解液中に濃度 1.4～1.7 mmol/L 含まれる塩化物イオンと錯形成し、式(3)および式(4)を経て金属銅に還元されると考えられている<sup>2-14)</sup>。



電解液バルク中の塩化物イオン濃度は、上記のように低いものの、塩化物イオンは銅表面に特異吸着しやすいといわれており、銅表面での有効濃度は電解液バルクに比べていくぶん大きくなっていることも推察される。

一方、停電時には、次に示す式(5)および式(6)の平衡反応に従って  $\text{CuCl(s)}$  の生成が進むと考えられる。



すなわち、電極表面近傍では、金属銅と電解液中の濃度 0.8 mol/L の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに関して、式(5)に示す平衡が成り立ち、濃度 0.7 mmol/L 程度の  $\text{Cu}^+$  イオンが存在すると考えられる。その結果、式(6)の溶解度積から考えて塩化物イオン濃度が 0.2 mmol/L 以上あれば、 $\text{CuCl(s)}$  が生成する。溶液バルクの塩化物イオン濃度 (1.4～1.7 mmol/L) はこの条件を満たしており、上述のように塩化物イオンの特異吸着

の効果もあると考えられるため、式(5)で生成した  $\text{Cu}^+$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンによって、電析銅表面には  $\text{CuCl(s)}$  が逐次的に生成するものと考えられる。

このことは、図 12 の電位-pCl 図からも説明できる。すなわち、溶液バルクの塩化物イオン濃度 ( $1.4 \sim 1.7 \text{ mmol/L}$ ) は、pCl でいえば約 2.8 に相当し、この値は  $\text{CuCl(s)}$  の安定領域のちょうど右端近傍である。以上の結果はいずれも停電時に液循環を行わなかった試料に関するものである。

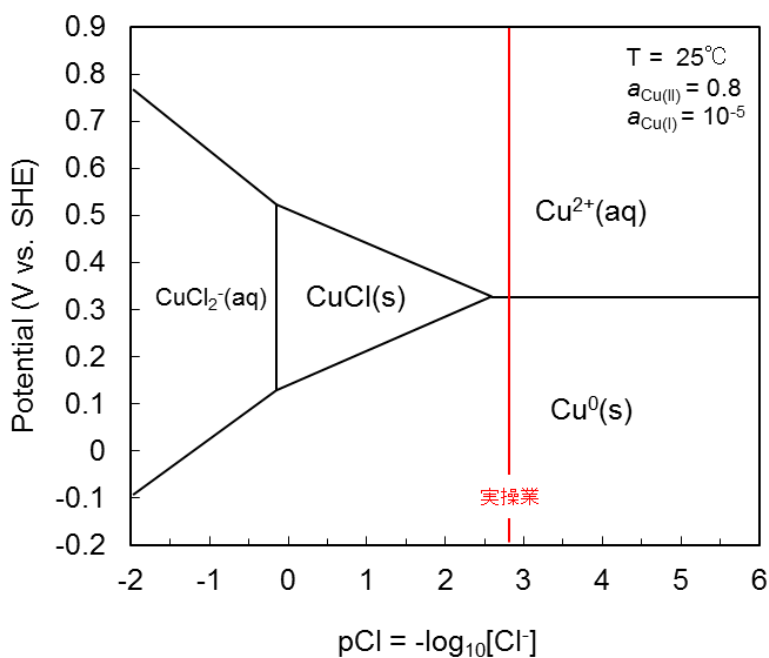


図 12 電位-pCl 図

そこで次に、停電している際の液循環の有無が  $\text{CuCl(s)}$  の生成におよぼす影響を調べた。ここでは停電時間を 16 時間とし、液循環を行った場合と行わなかった場合の各試料について、再通電を行わずに浴から取り出し、蛍光 X 線により測定した電析物表面の塩素含量を比較した。結果を表 1 に、電析銅サンプルの外観写真を図 13 に示す。

表 1 液循環の有無による電析銅 Cl 含量

液循環の有無	電析銅表面のCl含量
	(%)
液循環 あり	0.04
液循環 なし	6.82


液循環あり	 <p>Cl 0.04%</p> <p>短絡16Hr</p>		
液循環なし	 <p>Cl 0.06%</p> <p>短絡5Hr</p>	 <p>Cl 6.82%</p> <p>短絡16Hr</p>	 <p>Cl 19.1%</p> <p>短絡24Hr</p>

図 13 液循環の有無による電析銅 Cl 含量と電析銅写真

表 1、図 13 から明らかに液循環を行うことで塩素含量が小さくなることがわかった。これは、式(5)の反応により生成した  $\text{Cu}^+$  イオンが液循環にともなって溶液バルクへと散逸し、式(6)の溶解度積を満たす以上に表面に蓄積せず、 $\text{CuCl(s)}$  の生成が起こらなかったことが原因と考えられる。



また、電解槽内の銅濃度は、図 14 に示すように底部にいくほど高くなっている。これは、アノード表面では、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが溶出してくるためその液比重により下降流が発生し、対面のカソードでは、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが還元されて上昇流が発生するため、結果的に図 14 のような対流が発生していることに起因している。

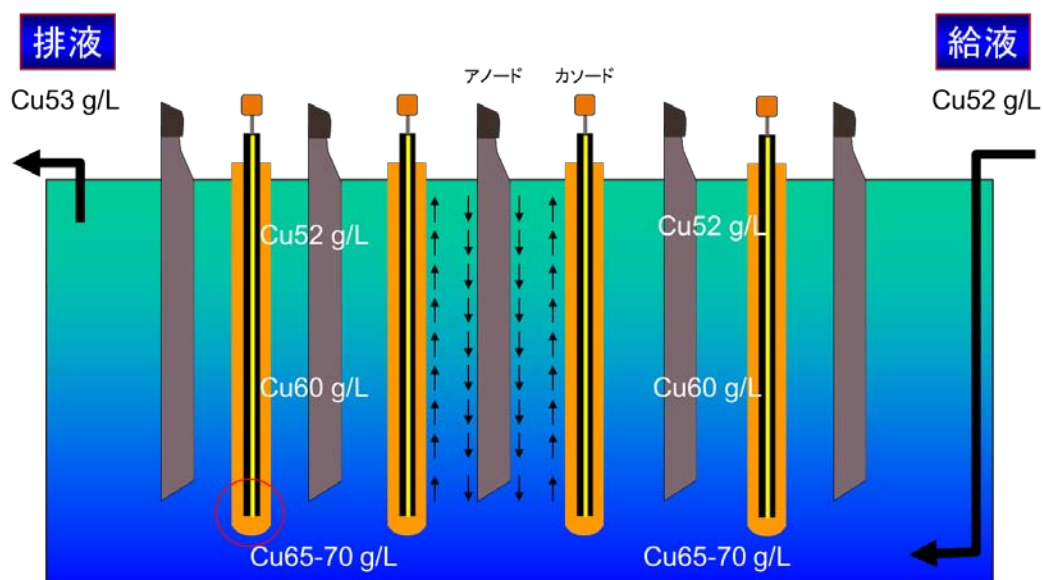


図 14 電槽内の対流の様子と銅濃度分布

実際、給液銅濃度が 52 g/L(0.8 mol/L)程度であるのに対し、カソード下部では 65～70 g/L(1.0～1.1 mol/L)程度になることから、カソード下部で  $\text{CuCl(s)}$  がより生成しやすい状況であると推察される。そこで、停電中に、電解液中の銅濃度に対して、塩化物イオン濃度が減少する程度を調査した。その結果を図 15 に示す。試験では、玉野製錬所の操業で用いている電解液 (0.8 mol/L  $\text{CuSO}_4$ , 1.9 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) をベースに、硫酸銅五水和物と塩酸の試薬を用いて濃度調整した。この電解液を用いて、電流密度 360 A/m<sup>2</sup> で 3 時間電析させた後、24 時間密閉して停電させた状態で放置し、その後の電解液中の塩化物イオン濃度減少量を蛍光 X 線分析装置で分析を行った。

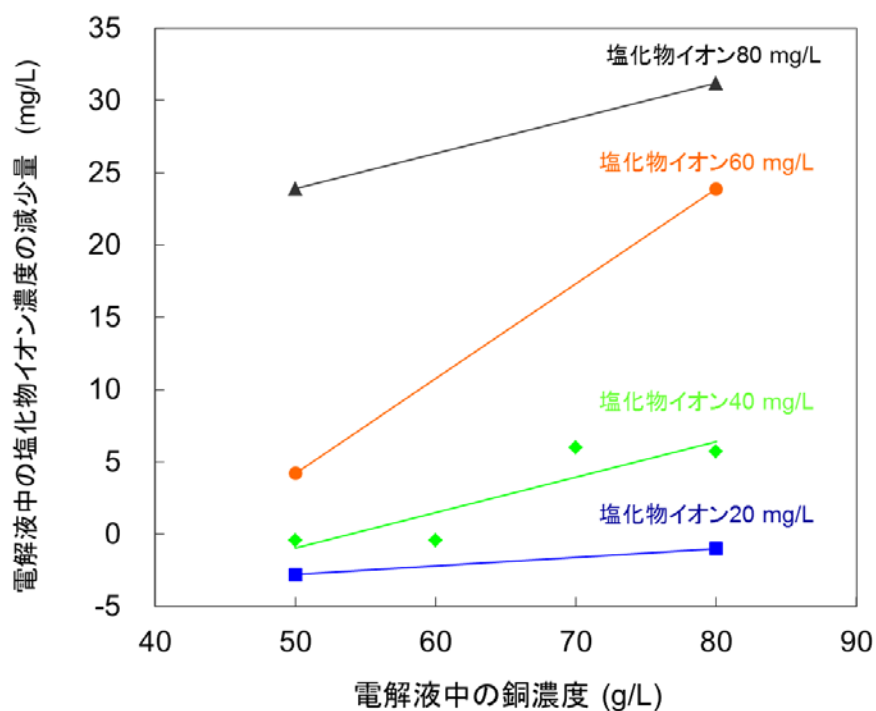
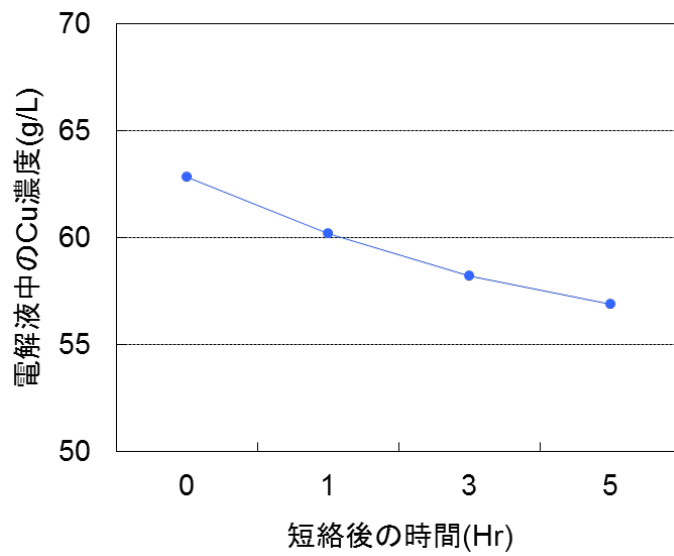


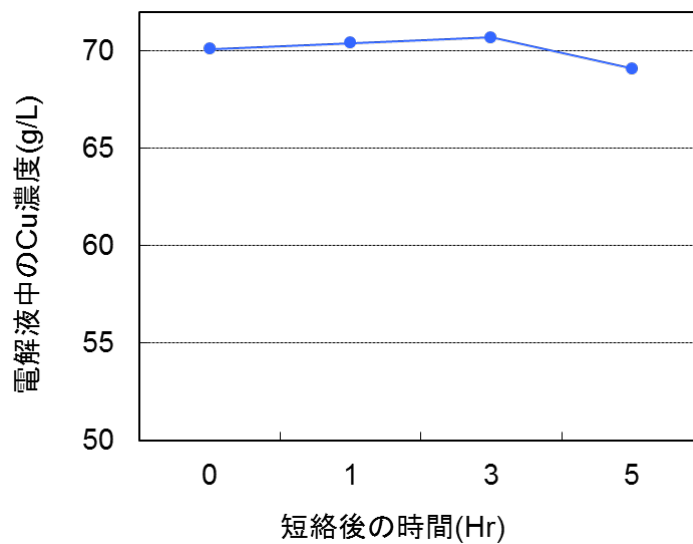
図 15 電解液中の銅濃度と電解液中の塩化物イオン減少量

図 15 から、停電前の電解液中の銅濃度が高く、塩化物イオン濃度が高いほど、停電中、電解液中の塩化物イオン濃度の減少量が大きいことが分かった。電解槽内の銅濃度分布において、上述のとおり、カソード下部で銅濃度が高くなる傾向があることから、 $\text{CuCl(s)}$ がより形成されやすいことが示唆された。

そこで、電解槽内のカソード下部の銅濃度を減少させることができないか、停電時の液循環による銅濃度変化について調査を行った。玉野製錬所の実操業において、停電した状態で液循環の有無による電解槽内の給液底部の銅濃度分布を調査した結果を図 16 に示す。



(a)液循環有り



(b)液循環無し

図 16 電解槽内の銅濃度の推移(液循環の有無)

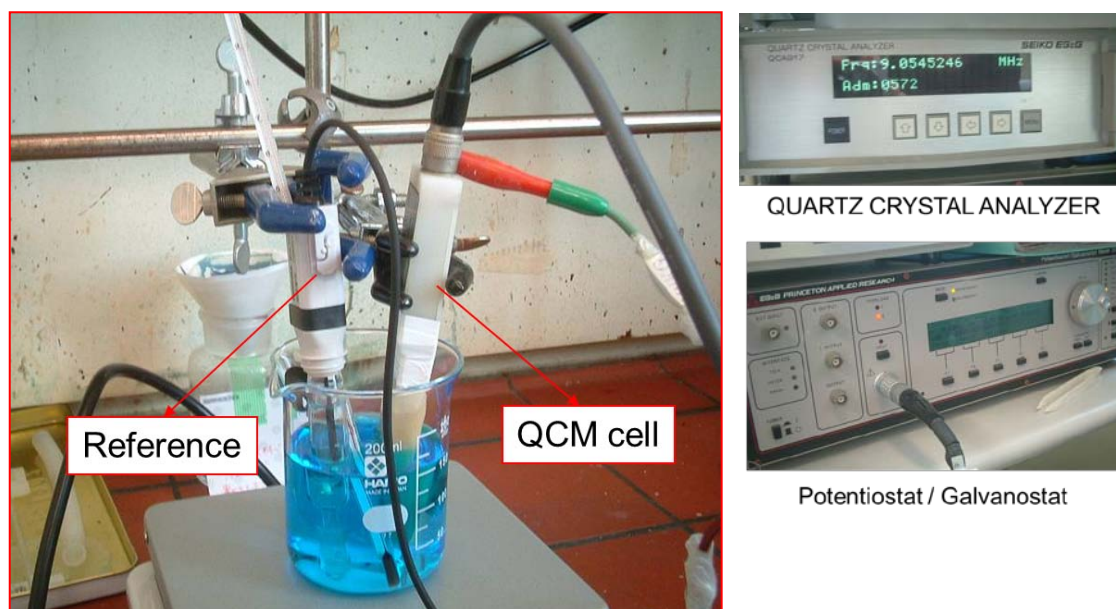
液循環を行うことで、電解槽内の銅濃度は液循環の時間とともに給液濃度に近づいていくことがわかる。このことから、停電中に液循環を行い、カソード下部の銅濃度を減少させることで、 $\text{CuCl(s)}$ 形成が抑制されることが期待できる。一方、

液循環を行わない場合、電解槽内の底部の銅濃度は 70 g/L(1.1 mol/L)程度で横ばいであるため、それだけ  $\text{CuCl(s)}$  を形成されやすいことが考えられる。

ここまでの考察を踏まえ、QCM により銅表面への塩化物の吸着挙動について調査した。QCM の実験装置を図 17 に、その結果を図 18 に示す。



(a) Ti をバッファ層として Cu を蒸着した水晶振動子  
(電極面積  $0.196 \text{ cm}^2$ )



(b) QCM 測定装置の外観

図 17 QCM 測定装置

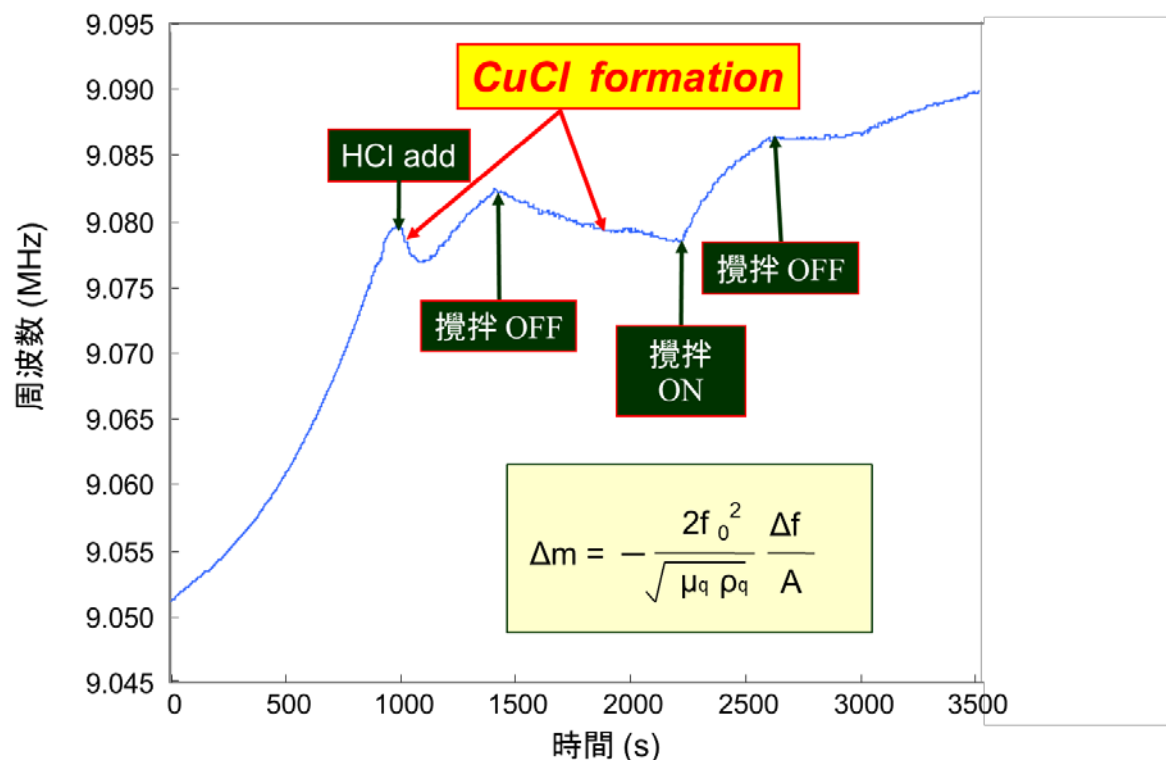


図 18 QCM 測定結果

濃度 0.8 mol/L の  $\text{CuSO}_4$ 、および濃度 1.9 mol/L の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を含む電解液に攪拌下で、QCM の電極を浸漬したところ、測定開始から共振周波数が増加しはじめ、電極銅表面は溶解しはじめたことがうかがわれる。これは式(5)あるいは溶存酸素が酸化剤になる Cu の酸化溶出と考えられる。そこで、測定開始 1,000s 後に電解液中の塩化物イオン濃度が 1.5 mmol/L になるよう塩酸を滴下したところ、振動数が 9.080MHz から 9.077MHz へと一時的に低下した。このことは、塩化物イオンが電析銅表面に吸着したことを示唆している。この振動数変化を式(7)の Sauerbrey 式を用いて重量変化を試算すると  $0.33 \times 10^{-4} \mu\text{g}$  となった。

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (7)$$

ここで、 $\Delta f$ は周波数変化、 $f_0$ は測定開始前の QCM の共振周波数、 $\mu_q$ は水晶のせん断応力( $2.94 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ )、 $\rho_q$ は水晶の密度( $2.648 \text{ g cm}^{-3}$ )、 $\Delta m$ は質量変化、 $A$ は QCM の電極面積( $0.196 \text{ cm}^2$ )を示す<sup>15)</sup>。この重量変化が全て塩化物イオンと仮定した場合、電極表面(面積  $0.196 \text{ cm}^2$ )への塩化物イオンの被覆率は約 10%と概算される。一旦減少した振動数が 1,100s 付近から再び増大に転じたのは、塩化物イオンの吸着がある程度終了し、銅の溶解のほう割合として大きくなったためと考えられる。次に測定開始 1,500s 後に攪拌を停止した結果、再び周波数は 9.082MHz から 9.078MHz まで徐々に低下した。攪拌を停止したことで、銅表面から溶出した  $\text{Cu}^+$ イオンが表面付近に蓄積し、塩化物イオンとの間で式(6)により  $\text{CuCl(s)}$ が生成しつづけることで重量増加が続いたと考えられる。さらに、測定開始 2,300s から再び攪拌を開始したところ、重量は再び減少に転じた。ここでは、攪拌によって表面付近の  $\text{Cu}^+$ 濃度が低下することで、銅表面および生成した  $\text{CuCl(s)}$ が再び溶解しはじめたと推察される。最後に、2,600s で攪拌を停止した結果、重量変化は約 400s の間横ばいとなり、その後緩やかに重量が減少しはじめた。

### 3.4 まとめ

電解精製中に停電がある場合、ワックスを使用しないパーマネントカソード方式ではラミネーションの問題を解決する必要がある。これには、まず、ラミネーションをもたらす界面の生成機構を明らかにすることが重要である。本研究では、停電時に電析銅表面に生成する物質を SEM、XRD、XPS を用いて同定した。その結果、界面に生成するのは  $\text{CuCl(s)}$ であることがわかった。さらに、停電中に電解液を循環させる場合とそうでない場合で電析銅表面の塩素含量に明らかな差が見られた。すなわち、液循環を行うことで、生成した  $\text{Cu}^+$ イオンは散逸し、 $\text{CuCl(s)}$ の溶解度積に達しないことから、 $\text{CuCl(s)}$ の生成が抑制される。以上のことから、停電中の電解液の循環は、ラミネーションを防ぐための対策として有用であるといえる。また、QCM を用いて、停電中の塩化物の吸着挙動について調査したところ、塩酸添加による電析銅表面への塩化物イオンの吸着ならびに液循環停止による  $\text{CuCl(s)}$ 生成を in situ でとらえることができ、上述の考察を支持する結果が得られた。図 19 に  $\text{CuCl(s)}$ の生成機構について総括して整理した。今回得られた知

見をもとに、今後ラボスケールで  $\text{CuCl(s)}$  を生成させないかあるいは生成したものを溶解させる条件を調査し、実機電解槽で確認していく予定である。

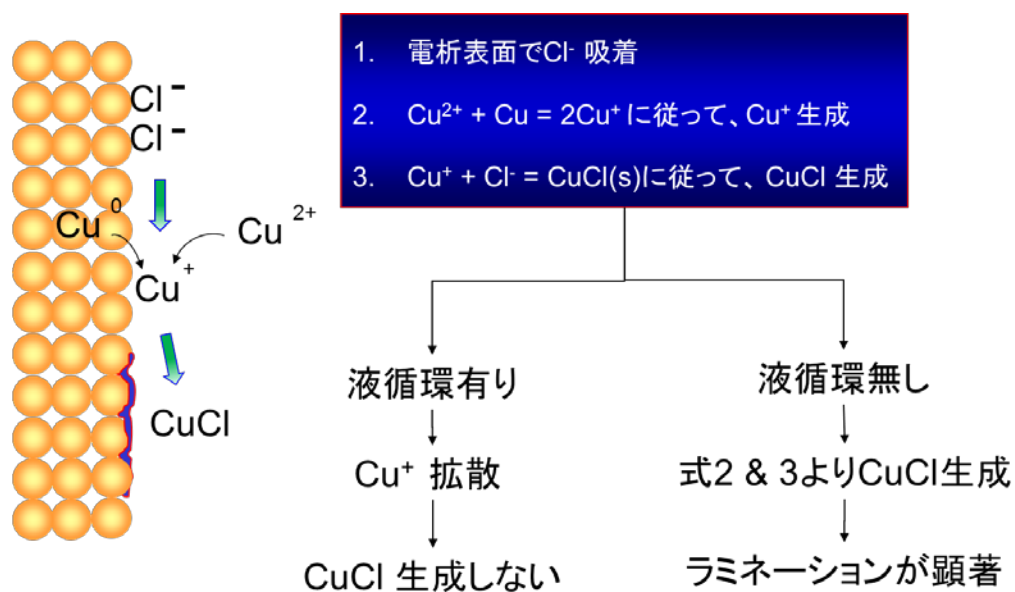


図 19 ラミネーション界面の生成機構

## 参考文献

- 1) M. Matsuda, T. Goda, K. Takebayashi and Y. Maeda : Proceedings of the 6th International Copper-Cobre Conference, **Vol. V** - Copper Electrorefining and Electrowinning, (2007), 281-290.
- 2) T. Maruyama, M. Furuta, M. Oida, K. Shimokawa and M. Narita : Proceedings of the 6th International Copper-Cobre Conference, **Vol. V** - Copper Electrorefining and Electrowinning, (2007), 291-299. T. Hayashi and M. Yokoi : *Denki Kagaku*, **47** (11) (1979), 654-660.
- 3) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (3) (1983), 310-316.
- 4) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (6) (1983), 456-459.
- 5) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (6) (1983), 460-464.
- 6) M. Yokoi and S. Konishi : *Surface Technol.*, **34** (8) (1983), 434-439.
- 7) Y. Tsuru, K. Kamachi and J. Tokunaga : *Surface Technol.* **55** (6) (2004), 423-427.
- 8) H. Nakano, S. Oue, K. Aoya, H. Kuboyama, H. Fukushima and S. Kobayashi : *Journal of MMIJ*, **123** (2007), 165-170.
- 9) H. Kuboyama, H. Nakano, S. Oue, H. Fukushima and S. Kobayashi : *Journal of MMIJ*, **125** (2009), 62-67.
- 10) K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil and G. Ertl : *J. Electrochem. Soc.*, **150** (10) (2003), 657-664.
- 11) S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio and Y. Massiani : *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 3105-3113.
- 12) L. D. Burke and R. Sharna : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4) (2008), 285-297.
- 13) S. Yoon, M. Schwartz and K. Nobe : *Plating. Surf. Finish.*, **81** (12) (1994), 65-74.
- 14) N. Pradhan, P.G. Krishna and S.C. Das : *Plating. Surf. Finish.*, **83** No.3 (1996), 56-63.
- 15) J. J. Kelly and A. C. West : *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 3472-3476.
- 16) J. J. Kelly and A. C. West : *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 3477-3481.
- 17) M. E. Huerta Garrido and M. D. Pritzker : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), 332-339.
- 18) L. D. Burke and R. Sharna : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), 285-297.
- 19) S. E. Afifi, A. A. Elsayed and A. E. Elsherief : *J. Metals*, February (1987), 38-41.
- 20) S. Krzewska, L. Pajdowski, H. Podsiadly and J. Podsiadly : *Metall. Trans. B*, **15** (1984), 451-459.



- 21) H. Yamaguchi and T. Yamashita : J. Mater. Soc. Jpn., **43** (2006), 279-284.
- 22) D. W. Collins and J. B. Hiskey : Proceedings of Copper 99-Cobre 99 International Conference Vol.III – Electrorefining and Electrowinning of Copper, (1999), 461-477.
- 23) K. Murase, Y. Tanaka, T. Hirato, Y. Awakura : Journal of the Electrochemical Society, **152** (5) (2005), C304-C309.

## 4. 銅電解精製における電析銅の品質及び機械的性質に及ぼす塩化物イオンの影響

### 4.1 緒言

銅電解精製では、電析銅の平滑性を改善するために、ニカワ、チオ尿素、塩酸(塩化物イオン)等を電解液に添加している。これらの添加剤の添加量は、電解工場ごとに考え方の違いがあるため少しずつ異なるが、概ね電気銅 1 トン(1 t<sub>ECu</sub>)を析出させるのに、ニカワが 30～200 g、チオ尿素が 30～160 g、塩化物イオン濃度は電解液中で 30～60 mg/L 必要とされている。

佐賀関製錬所では、塩化物イオン濃度が 55～60 mg/L になるよう塩酸を電解液に随時添加調製しているが、電解液中のアンチモンやビスマスを除去するためのキレート樹脂工程(後述)からも、Sb(III)イオンおよび、Bi(III)イオンが一部クロロ錯体( $\text{SbCl}^{2+}$ および  $\text{BiCl}^{2+}$ )として戻ってくるため、電解液中には、フリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )に加え錯イオン( $\text{SbCl}^{2+}$ および  $\text{BiCl}^{2+}$ )としての塩化物イオンが平衡し混在している。塩酸の添加量は 1 日約 70 kg であるが、キレート工程から戻ってくる錯イオンとしての塩化物イオンは、塩酸換算で 1 日約 20 kg に相当する。図 1 にキレート工程の電解液フローを示す。

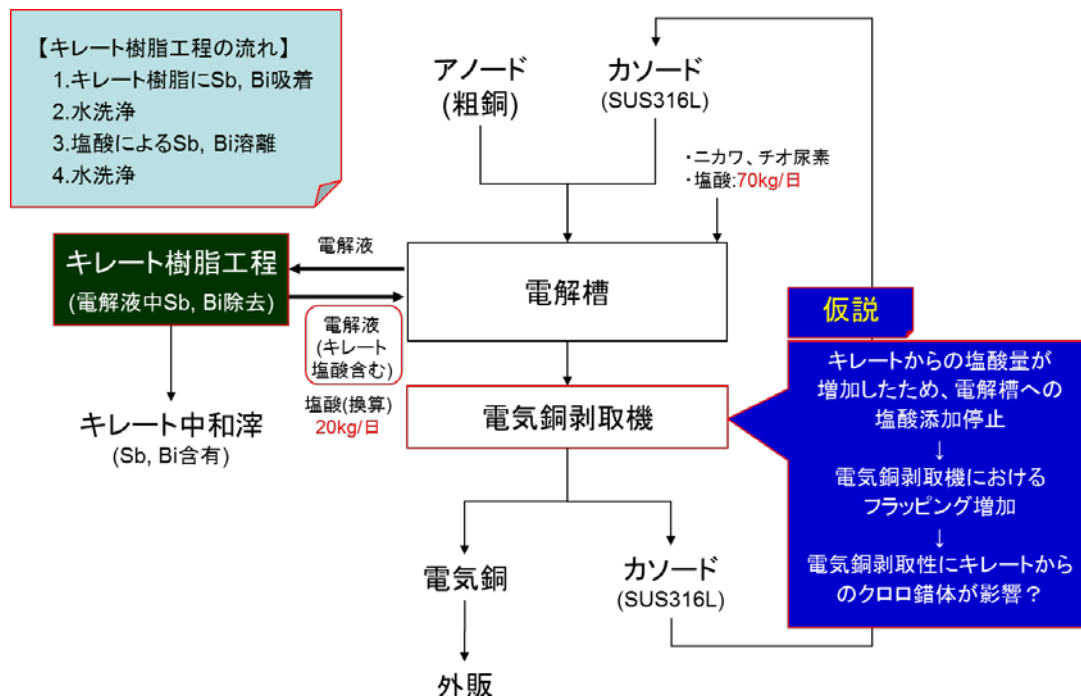
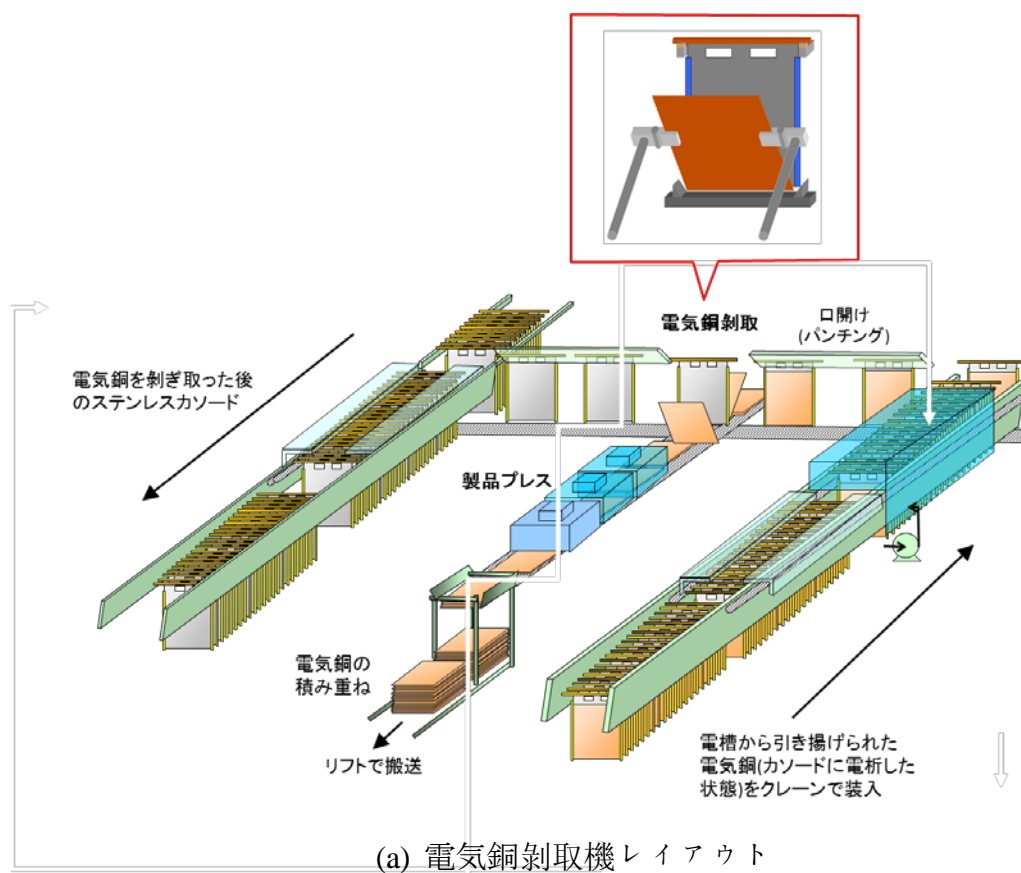
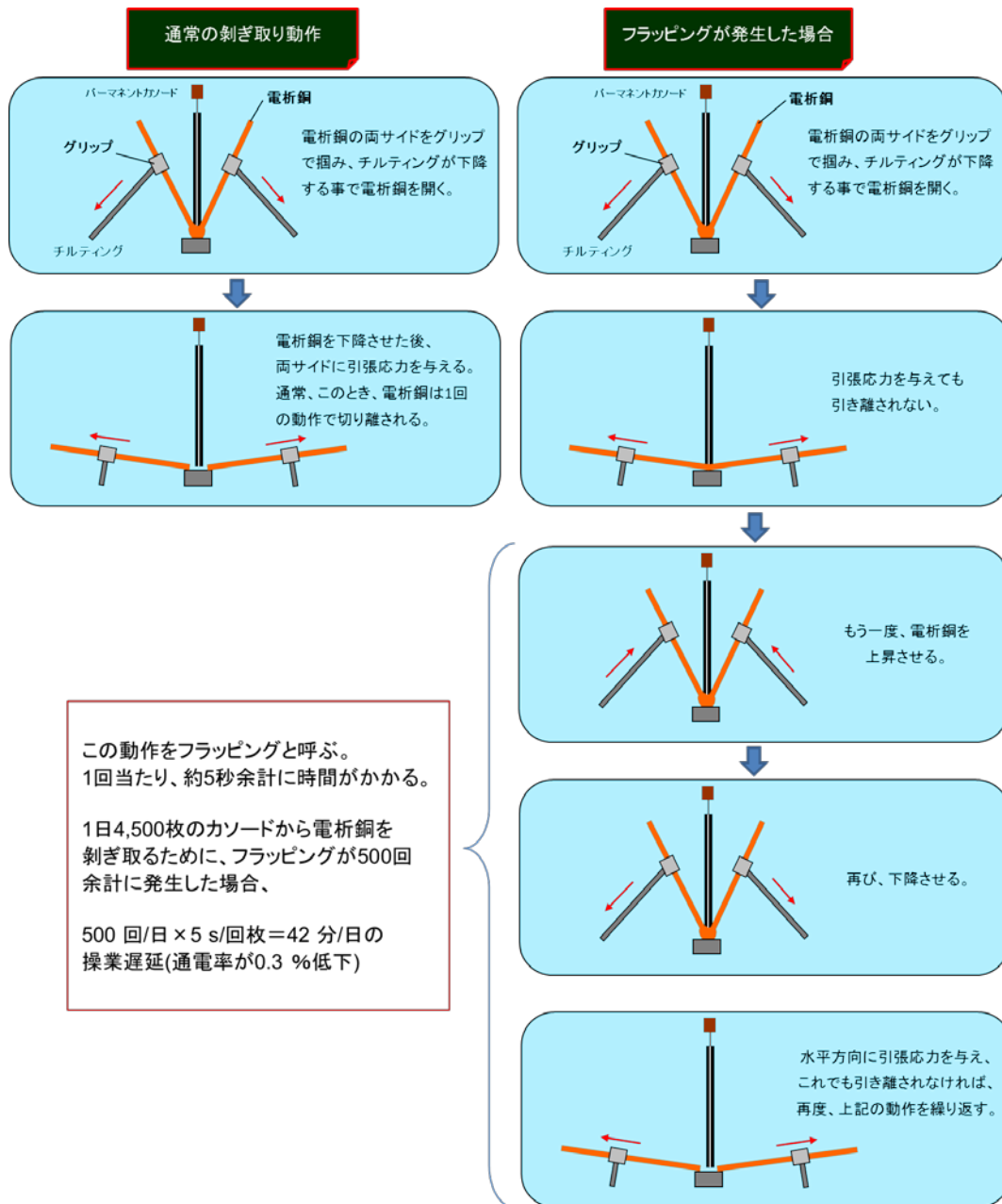


図 1 キレート樹脂工程への電解液の流れ

キレート工程は、①電解液中の  $\text{Sb(III)}$  および  $\text{Bi(III)}$  の吸着工程、②樹脂洗浄工程、③吸着した  $\text{Sb(III)}$  および  $\text{Bi(III)}$  を塩酸で溶離する工程、④樹脂洗浄工程のサイクルからなり、キレート樹脂に電解液を通液する際、1 つ前のサイクルにおいて洗浄しきれずに樹脂塔内に残留した  $\text{Sb(III)}$  および  $\text{Bi(III)}$  のクロロ錯体が一部電解液に混入してくることになる。電解液中のこれらのクロロ錯体の割合が、例えば樹脂の破損等による洗浄塔内への残留によって増加してきた場合、ワックスレス ISA 法と呼ばれるパーマネントカソード方式の電解工程において電析銅をステンレスカソードから剥ぎ取りにくくなることが経験的にわかっている。剥取性が悪くなれば、前章でも述べたように剥取機においてフラッピングと呼ばれる剥取動作が1枚当たり1～3回増加し、その分5～15秒余分に剥取時間がかかることになる。フラッピングとは、ステンレスカソードに電析した銅の上端部分にあらかじめ隙間をつくり（すなわち電気銅の上端を少しカソードから浮かせ）、カソードを鉛直に立てた状態で、電気銅の浮いた側面上端部分の両側をグリップでつかんで水平方向へと倒し、その位置で引張応力を与えて下端部分で互いにつながったカソードの一面と他方の面の電析銅を2枚に引き離そうとする動作のことをいう。図2にフラッピングの動作を示した模式図を示す。





(b) フラッピング動作(通常との比較)

図2 PC 剥取機におけるフラッピング動作

ワックスレス ISA 法のステンレスカソードの下端には逆 V 型の溝が施されており、その直下の電析銅には、電析過程において空隙が形成される。図 3 にステンレスカソード下端の逆 V 溝とその下に形成した空隙の写真を示す。フラッピング動作による引張応力が電析銅に加わると、空隙の切欠き効果によって電析銅の下端に亀裂が進展し 2 枚に引き離されるのである。このとき、電析銅の引張強度や伸びは亀裂の進展のしやすさに大きな影響を及ぼすため、剥取性において重要な因子となる。

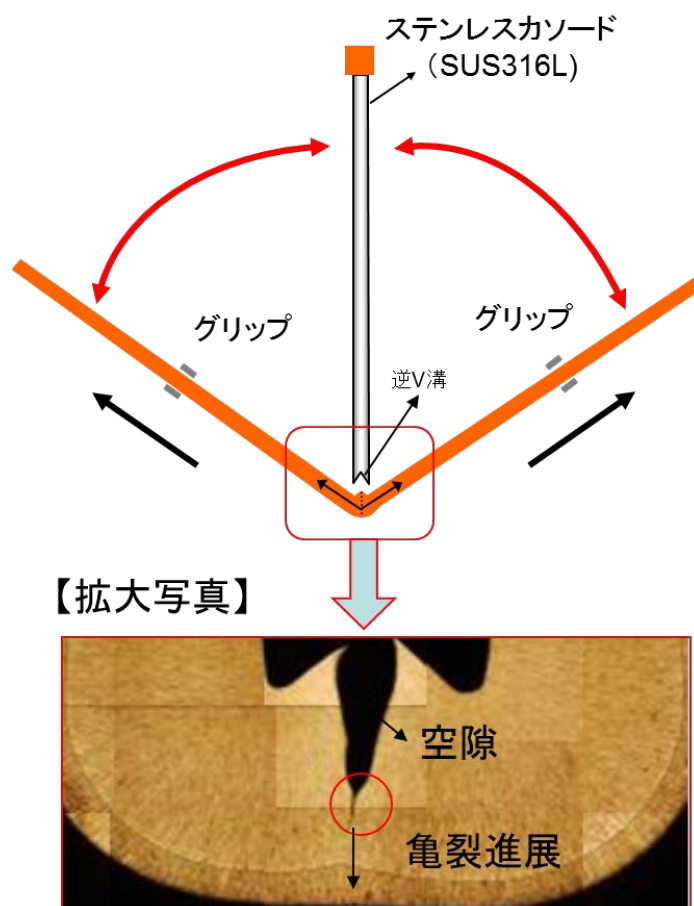


図 3 電析銅下部に形成した空隙と亀裂の進展方向

1 日のカソード剥取枚数は、4,000～5,000 枚であるため、このうち数%のカソードで余分なフラッピング動作が入れば、その分電極入れ替え作業の遅延につながり、結果的に電析銅の減産を招くことになる。

また、電解液中の塩化物イオン濃度は、電気銅中の S 含有率や Ag 含有率に影響を及ぼすことが経験的にわかっているが、それらに関する報告はほとんどみあたらない。さらに、電解液中の塩化物イオンが及ぼす電析銅平滑性の影響につい

て、フリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )で調査を行った報告はいくつかない。クロロ錯体(例えば、 $\text{SbCl}_2^+$ )の影響について報告された例はない。

そこで、本章ではまず、電析銅 S 含有率、Ag 含有率ならびに電析銅の平滑性に及ぼすフリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )とクロロ錯体(本研究では  $\text{SbCl}_2^+$ )の影響について調査した結果を報告する。さらに、これらの塩化物イオンのイオン種に対する、電析銅の剥取性を決める指標として引張強度および伸びを調べた結果について報告する。

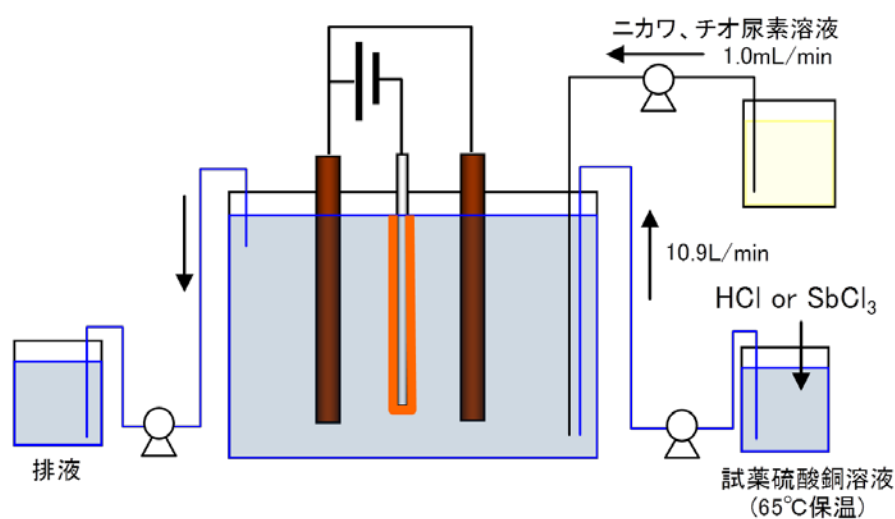
## 4.2 実験方法

フリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )とクロロ錯体( $\text{SbCl}_2^+$ )が電析銅の品質(平滑性、S 含有率、Ag 含有率)に与える影響、ならびにその際得られる電析銅の引張強度および伸びを調べるため、本研究ではラボスケールで電解精製を行った。アノードは、粗銅中の不純物の影響を除くために、実機で製造した電析銅(Cu99.99%以上)を縦 150 mm、横 150 mm、厚さ 8 mm の寸法に切断して作製した。カソードには SUS316L のステンレス板(厚さ 3.2 mm)を縦 180 mm、横 180 mm に切り出し、電析面積が縦 90 mm × 横 150 mm になるようシール材でマスキングしたものを用いた。電解槽は塩化ビニル製であり、そのサイズは長さ 160 mm、幅 200 mm、深さ 180 mm である。参照電極には、飽和 KCl 水溶液に浸漬した Ag/AgCl 電極を用いた(電位 0.199 V vs. SHE, 25°C)。整流器は高砂製作所製の GPO16-10 を用いた。電解液は、佐賀県製錬所で製造した 98.5%以上の硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )と 98%濃硫酸を用い、0.70 mol/L  $\text{CuSO}_4$ 、1.80 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の濃度に調製した。塩化物イオン濃度は、市販の特級塩酸もしくは一級  $\text{SbCl}_3$  試薬によって、 $\text{Cl}^-$ イオンとして 0、10、20、30、40、50 mg/L になるようそれぞれ調製した。このようにして調製した溶液を、電槽内の滞留時間が約 3 時間になるよう定量ポンプを用いて 31.5 L/min の速度で給液した。電解条件は電流密度 350 A/m<sup>2</sup>、温度 65°C、ニカワ 90 g/t<sub>ECu</sub>、チオ尿素 160 g/t<sub>ECu</sub> とし、6 時間電析させた。6 時間後、両面の電析銅をステンレス板から剥ぎ取り、片面の電析銅から切子を採取し、S 含有率を硫黄・ハロゲン自動分析装置で、Ag 含有率を ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)で分析した。比較として Cl 含有率をイオンクロマトグラフ法で、Sb

含有率をフレイムレス原子吸光光度法で分析した。また、電解液中の  $\text{Cl}^-$  イオンと  $\text{SbCl}_4^{2+}$  イオンの金属銅への吸着性を調べるため、 $0.70 \text{ mol/L CuSO}_4$ ,  $1.80 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  の濃度に調製した硫酸銅溶液 1L 中に、市販の特級塩酸もしくは一級  $\text{SbCl}_3$  試薬を用いて塩化物イオン濃度が  $120 \text{ mg/L}$  になるよう加えたものを用意した。そこに平均粒径  $128 \mu\text{m}$  の銅粉  $100 \text{ g}$  を添加し、攪拌しながら  $65^\circ\text{C}$  で保温した。2 時間毎に、電解液をサンプリングし、全塩化物イオン濃度を原子吸光法で分析した。もう片面の電析銅については、電析表面の SEM(走査型電子顕微鏡)観察を行った。結晶粒径については、電析銅断面をエッチングした後、光学顕微鏡を用いて切片法で測定した。さらに電析銅断面については、電解研磨を行った後、EBSD(電子後方散乱回折)によって結晶粒界の性格( $\Sigma 3$ )を調べた。測定条件は、加速電圧  $15 \text{ kV}$ 、ステップサイズ  $0.5 \mu\text{m/step}$  とした。さらに、残った電析銅から JIS13 号 B に準じて標点間距離  $60 \text{ mm}$ 、板幅  $20 \text{ mm}$  の引張試験片を各 3 本ずつ切り出し、(株)島津製作所製の油圧サーボ試験機によって、最大荷重  $25 \text{ kN}$ 、引張速度  $12 \text{ mm/min}$  の条件で引張試験を行った。

また、 $\text{HCl}$  と  $\text{SbCl}_3$  の試薬を①1 : 4、②2 : 3、③3 : 2、④4 : 1 の濃度割合の混合とし、トータルの塩化物イオン濃度が  $50 \text{ mg/L}$  となるように調整した電解液からの電析銅について、機械的性質(引張強度、伸び)に及ぼす混合比率の影響についても調査を行った。電解条件は上述と同じ条件で行い、得られた電析銅に対して、光学顕微鏡観察、SEM 観察(走査型電子顕微鏡)を行った。また、電析銅表面の粗さに対して、表面粗さ計(東京精密 E-30A)を用いて測定を行った。機械的性質については、上述と同じ条件で行い、引張強度と伸びを測定した。さらに、電析銅断面については、電解研磨を行った後、EBSD(電子後方散乱回折)によって結晶粒界の性格( $\Sigma 3$ )を調べた。測定条件は、加速電圧  $15 \text{ kV}$ 、ステップサイズ  $0.5 \mu\text{m/step}$ 、測定範囲  $400 \times 160 \mu\text{m}$  とした。





電解浴 Cu: 46 g/L (0.7 mol/L), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 178 g/L (1.8 mol/L), 65°C 電解条件 350A/m <sup>2</sup> , 100mm × 100mm, 6Hr, 添加剤(ニカワ: 90g/t <sub>ECu</sub> , チオ尿素: 160g/t <sub>ECu</sub> )
--

図 4 実験装置の模式図

#### 4.3 電解液中の Sb(III)-クロロ錯体の化学種

電解液中の Sb(III)-クロロ錯体の化学種がどのような濃度分布になっているか、データブック<sup>1)</sup>に所載の錯生成定数を用いた平衡計算から算出した。表 1 に Sb(III)-クロロ錯体の錯生成定数、図 5 にその濃度分布を示す。実操業における電解液中の Sb(III)の濃度は、 $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L (150 mg/L)、全塩化物イオン濃度は、 $1.7 \times 10^{-3}$  mol/L (60 mg/L)であることから、電解液中の Sb(III)-クロロ錯体の化学種は  $\text{Sb}^{3+}$  と  $\text{SbCl}^{2+}$  であり、およそ  $\text{Sb}^{3+} : \text{SbCl}^{2+} = 3 : 1$  の存在比率である。

表 1  $\text{Sb}^{3+}$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンの錯生成定数<sup>1)</sup>

Equilibrium	log K (298 K)
$\text{Sb}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{SbCl}^{2+}$	2.3
$\text{Sb}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{SbCl}_2^+$	3.5
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{SbCl}_3$	4.2
$\text{Sb}^{3+} + 4\text{Cl}^- = \text{SbCl}_4^-$	4.7
$\text{Sb}^{3+} + 5\text{Cl}^- = \text{SbCl}_5^{2-}$	4.7
$\text{Sb}^{3+} + 6\text{Cl}^- = \text{SbCl}_6^{3-}$	4.1

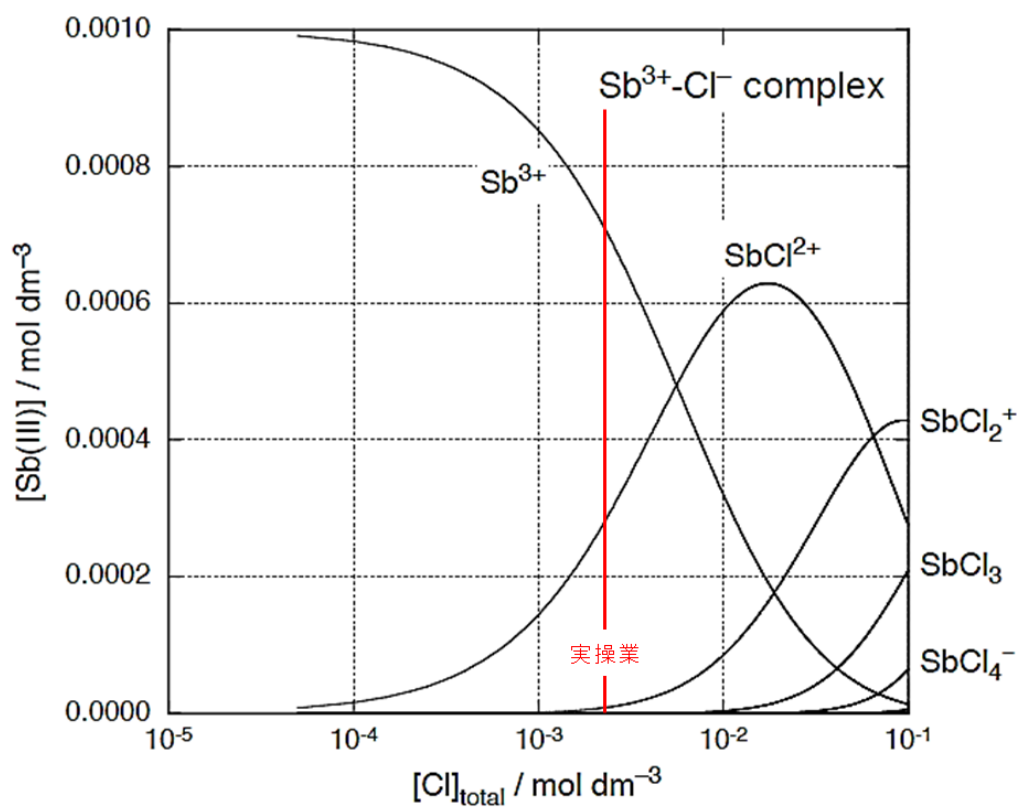
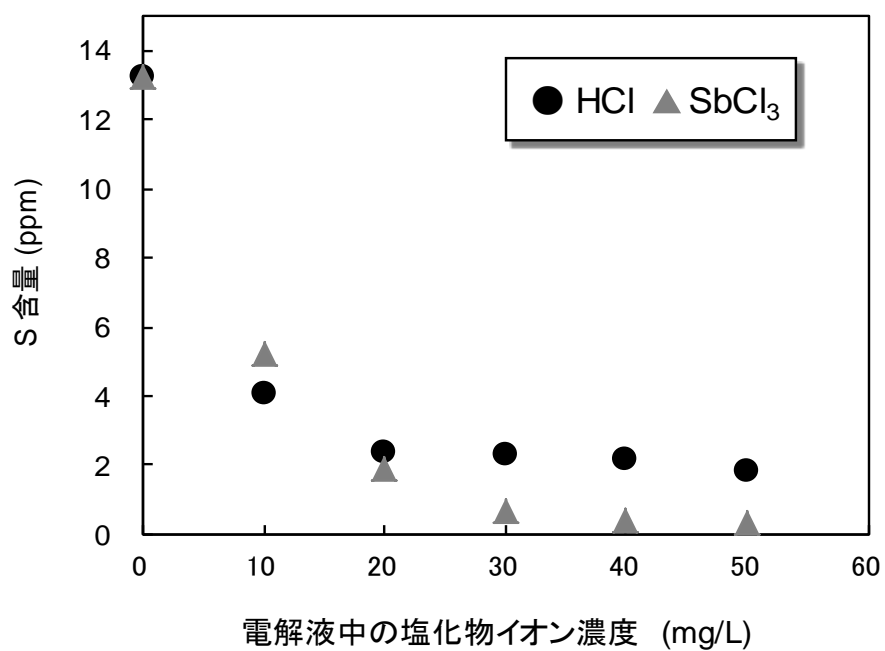


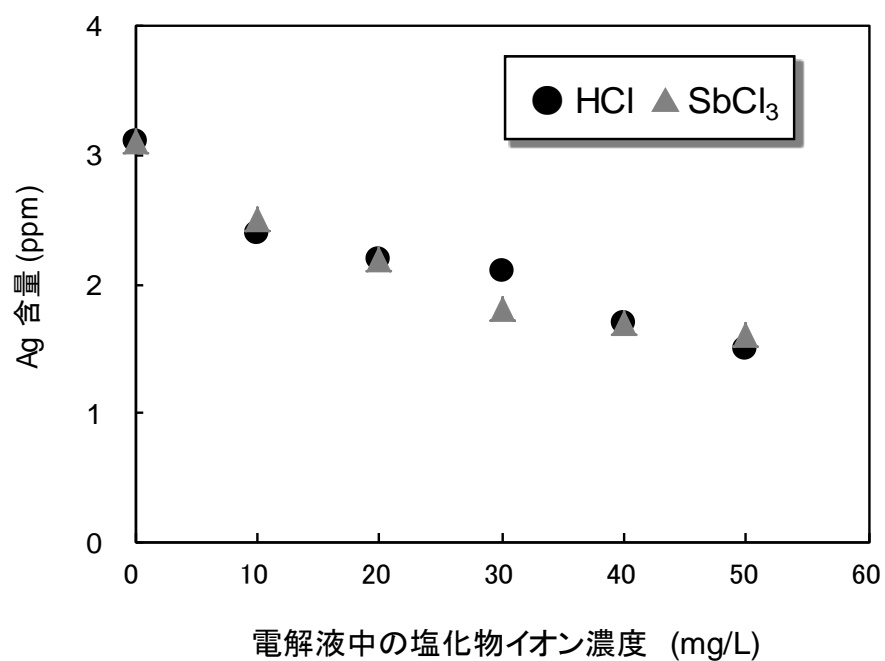
図 5  $\text{Sb}^{3+}$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンのクロロ錯体の平衡濃度分布  
(実操業での全塩化物イオン濃度  $[\text{Cl}]_{\text{total}}$  は  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )  
全  $[\text{Sb}]_{\text{total}}$  は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )

#### 4.4 電析銅 S 含有率、Ag 含有率

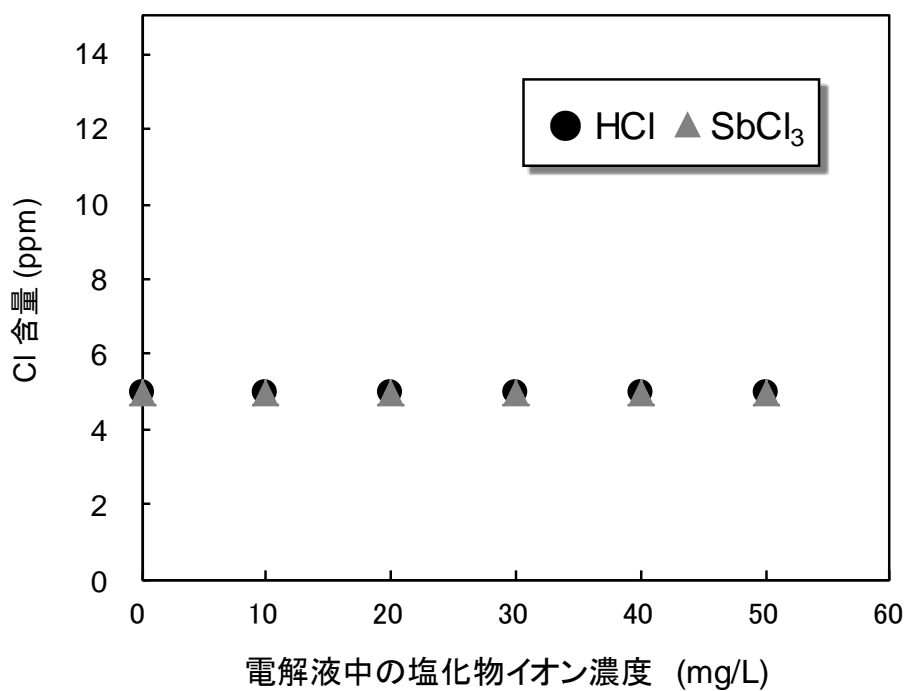
電解液中の塩化物イオン濃度と電析銅中の S 含有率、Ag 含有率、および Cl 含有率、Sb 含有率を図 6 に示す。



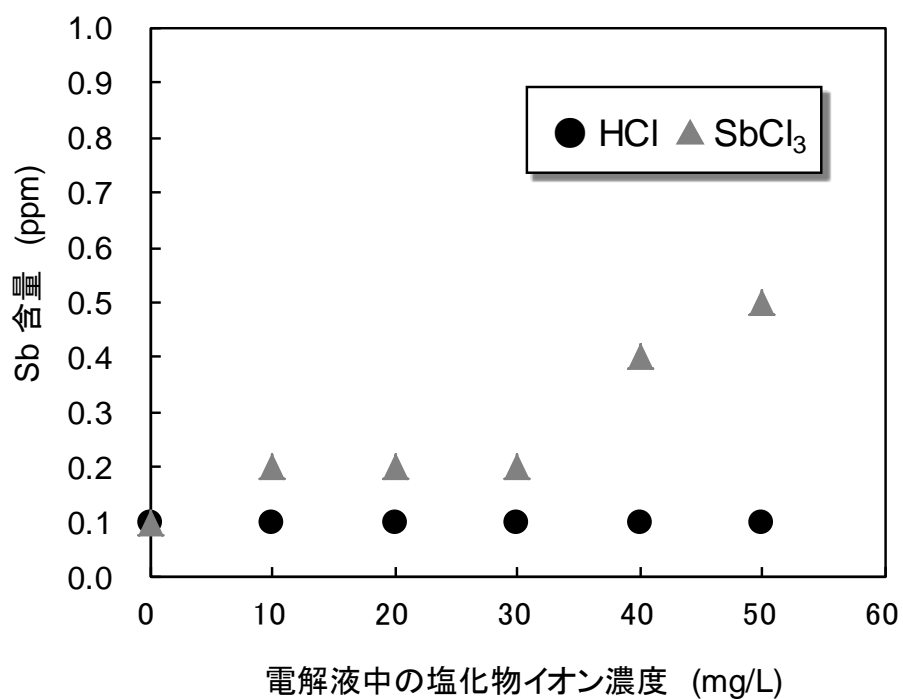
(a) S 含有率



(b) Ag 含有率



(c) Cl 含有率



(d) Sb 含有率

図 6 電析銅 S 含有率、Ag 含有率、および Cl 含有率、Sb 含有率  
(350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t<sub>Ecu</sub>,  
thiourea 160 g/t<sub>Ecu</sub>, 6 h)

電析銅 S 含有率は、塩酸および  $\text{SbCl}_3$  のいずれを使って塩化物イオンを添加した場合においても、塩化物イオン濃度の増加に伴って減少した。そもそも電析銅中の S は、チオ尿素  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  に由来するものと電解液中の硫酸に由来するものに分けられる。前者については、チオ尿素的添加量の増加に伴い、電析銅中の S 含有率が上昇することが実操業においても経験的にわかっている。これは、 $\text{Cu}^+$  イオンとチオ尿素(TU)が錯形成した  $[\text{Cu}(\text{TU})]^+$  や未分解の  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  がカソード表面に特異吸着し、Cu 電析過程でその一部が巻き込まれることによるものと推察される。一方後者に関しては、Cu 電析面の凹凸が大きい場合に、電解液をごく一部巻き込むことが電析銅の S 含有率の上昇を招いていると推察される。塩化物イオンは、カソード表面に特異吸着するため<sup>2-22)</sup>、その濃度の上昇によってチオ尿素的吸着量が相対的に減少し、S 含有率の低下につながったと考えられる。さらに、塩化物イオンの増加によって、後述の通り電析面の凹凸が減少し、より平滑になったことから電解液の巻き込みも低減したと考えられる。図7にカソード表面の添加剤の吸着状態の模式図を示す。

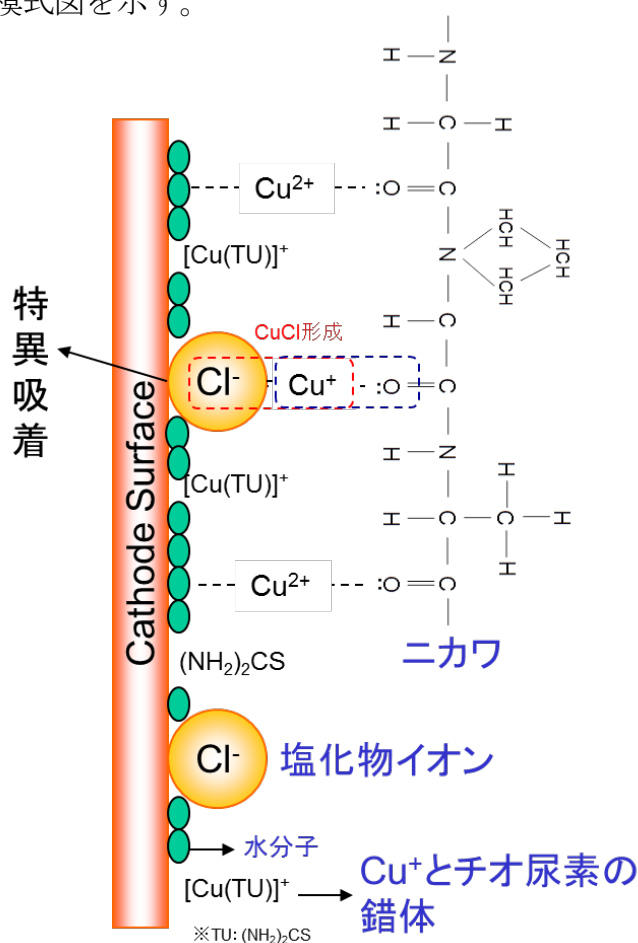


図7 カソード表面の添加剤の吸着状態を示した模式図

ところで、電解液中の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの還元は、次の式に従って進行するといわれている。この過程において、塩化物錯体を形成しやすい 1 価の銅イオンの一部は、電解液中の塩化物イオンと錯形成し、式(3)および式(4)を経て金属銅に還元される<sup>2-22)</sup>。(図 8)

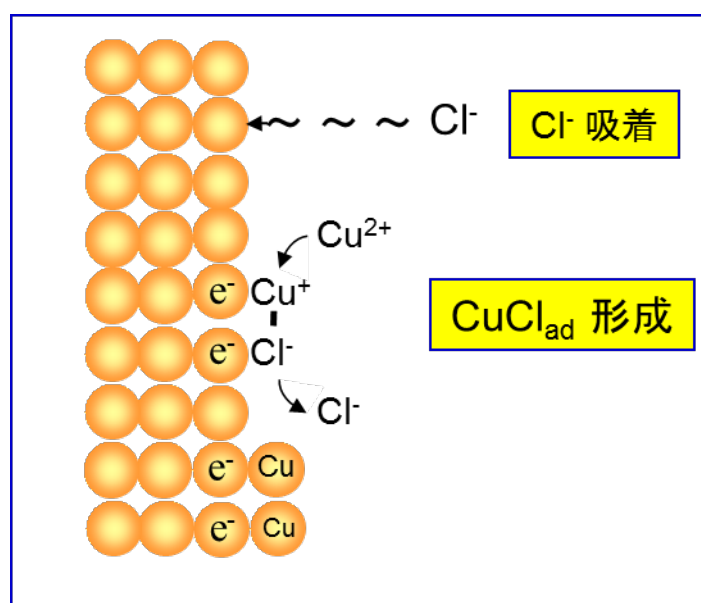
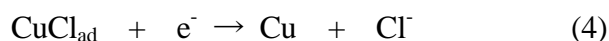


図 8 カソード表面での  $\text{CuCl}_{\text{ad}}$  形成の模式図

電解液のバルクの塩化物イオン濃度は  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (60 mg/L)であり、 $\text{CuCl(s)}$  が析出する濃度ではないが、カソード表面では塩化物イオンの特異吸着により、その活量が幾分高くなっていると考えられる。そのため、溶解度を超えて  $\text{CuCl(s)}$  が生成し、有効表面積が減少したことでカソード電位が卑な方向に分極するといわれている<sup>10)</sup>。本実験で得られたカソード電位を図 9 に示す。ここで、特徴的なことは、 $\text{SbCl}_3$  添加のほうが、カソード分極がより大きいことである。

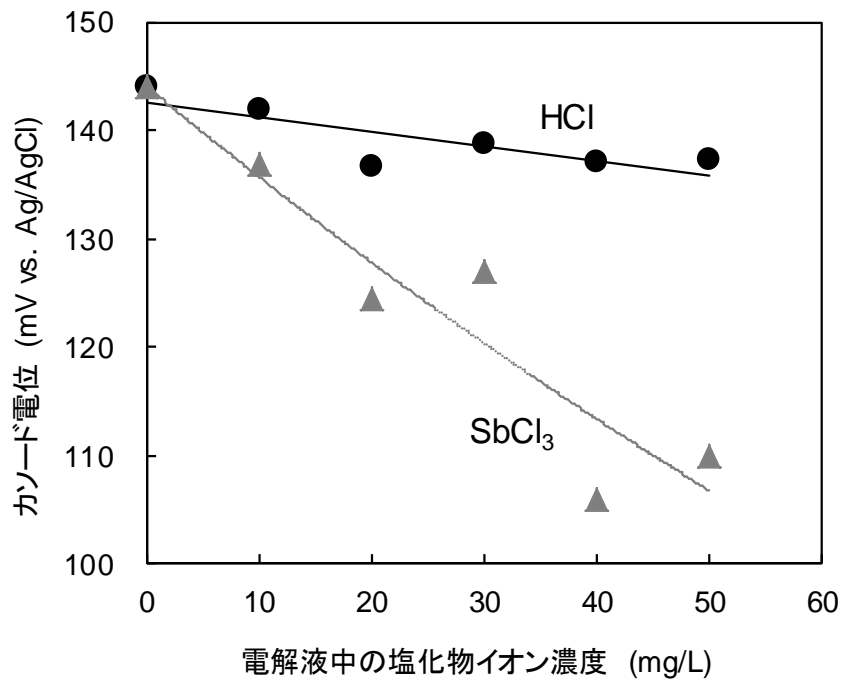
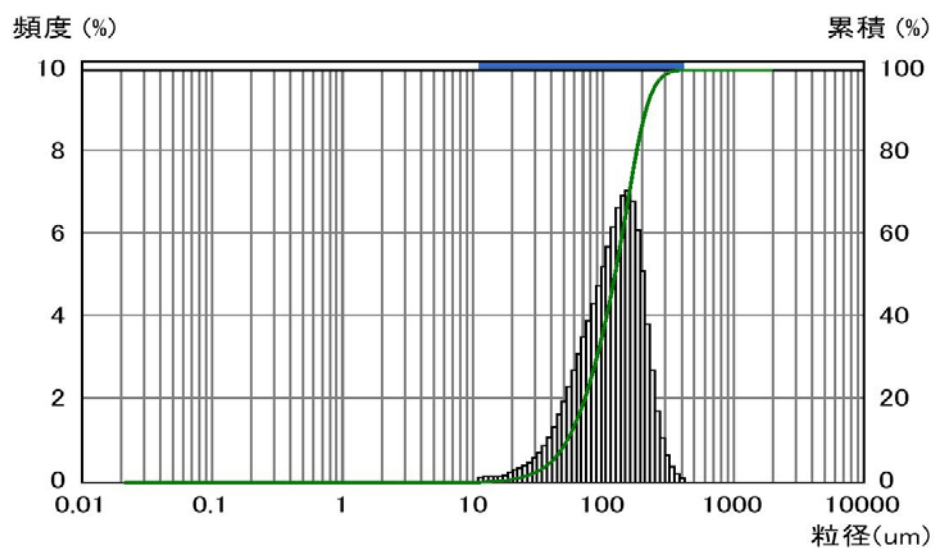


図9 HCl と  $\text{SbCl}_3$  の各濃度に対するカソード電位  
 (350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M  $\text{CuSO}_4$ , 1.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , glue 90 g/t-Ecu,  
 thiourea 160 g/t-Ecu, 6 h)

この原因を調べる目的で、 $\text{CuSO}_4$  溶液 1 L 中に平均粒径 128  $\mu\text{m}$  の銅粉 100 g を加え、さらに、塩酸もしくは  $\text{SbCl}_3$  を塩化物イオンで 120 mg/L になるよう添加し、金属銅表面への  $\text{Cl}^-$  イオンと  $\text{SbCl}_3^{2+}$  イオンの吸着性を評価した。ここでは、溶液中の塩化物イオン濃度、すなわち銅粉表面に吸着されていない塩化物イオン量の経時変化を調べることで、吸着の速さを調べた(図 10)。図 10 から明らかのように、塩化物イオンを  $\text{SbCl}_3$  として添加したほうが、塩酸として添加するよりも金属銅表面への吸着がより速くおこることが伺える。図 9 の結果は、 $\text{SbCl}_3^{2+}$  イオンがカソード表面で生成した金属銅の核により速く吸着することで、カソード表面が常に  $\text{SbCl}_3^{2+}$  イオンで吸着された状態となって有効表面積が減少し、それが安定したカソード分極をもたらすことを示唆している。また、カソード表面に吸着した塩化物イオンがニカワと相互作用を及ぼすことからその吸着の基点となることで、ニカワの吸着をより促進し、それによってカソード分極がさらに増大し、結晶粒の微細化及び平滑化が進んだものと考えられる<sup>8-10, 17)</sup>。



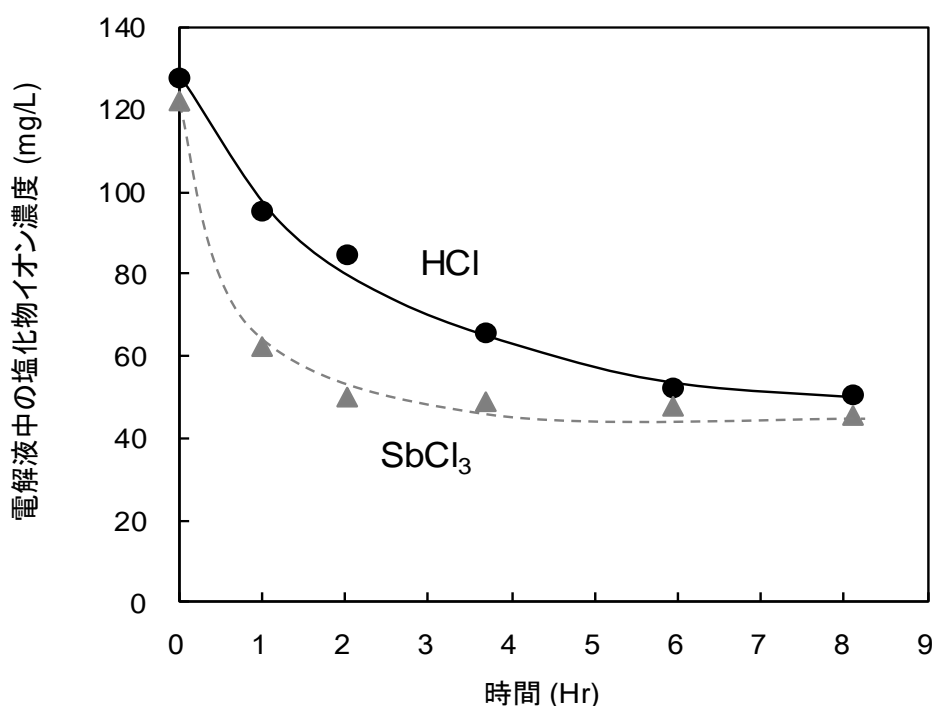
(a) 吸着実験で使った銅粉の粒度分布



(b) 吸着実験の様子

(0.7 M  $\text{CuSO}_4$ , 1.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 電解液量 1L, 液温  $65^\circ\text{C}$ ,  
攪拌速度 1,150 rpm, 銅粉 100 g)





(c)銅粉に対する各塩化物イオン吸着挙動

図 10 銅粉に対する塩化物イオンの吸着特性  
(銅粉 100 g, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 L, 65°C)

一方、電析銅の Ag 含有率については、塩化物イオン濃度の増加に伴って単調に減少した。電解液中の Ag<sup>+</sup>イオン濃度は、 $4.6 \times 10^{-7}$  mol/L (0.05 mg/L)程度であり、AgCl(s)の溶解度積  $1.6 \times 10^{-10}$  から計算すれば、電解液中に Cl<sup>-</sup>イオンが  $0.34 \times 10^{-3}$  mol/L (12 mg/L)以上存在すれば AgCl(s)の沈殿が始まる。Cl<sup>-</sup>イオンの増加に伴って AgCl(s)を形成し沈殿するため、Ag<sup>+</sup>イオンの電析銅への電析あるいは巻き込む割合が低減したものと考えられる。



以上のように、塩化物イオンを塩酸および SbCl<sub>3</sub> のいずれの形態で添加した場合も、実機においてみられる電解液中の塩化物イオン濃度に依存した電析銅 S 含有率、Ag 含有率の傾向と一致していた。なお、図 6(c)に示すように、塩化物イオン

濃度に関わらず、電析銅中の Cl 含有率は 5 ppm と一定であり、塩酸と  $\text{SbCl}_3$  の差もみられなかった。式(4)のように銅イオンが金属銅に還元される際、塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )はバルクの電解液に戻るため、電解液中の塩化物イオンが増加したとしても、電気銅中の Cl 含有率は上昇しなかったものと推察される。また、図 6(d)に示すように、電析銅中の Sb 含有率は、 $\text{SbCl}_3$  添加において、塩化物イオン濃度が 30 mg/L までは上昇しなかったが、40 mg/L、50 mg/L と濃度が上がるのに伴って上昇した。このことは、カソード表面に吸着している  $\text{SbCl}^{2+}$  イオンが、電析過程で一部巻き込まれたものと考えられる。

#### 4.5 電析銅表面の平滑性評価

電析銅表面の平滑性に及ぼす塩化物イオンの影響について、塩酸として添加したものと  $\text{SbCl}_3$  として添加したものを比較評価した。図 11 に、それぞれについて塩化物イオン濃度を変化させたときの電析面の SEM 写真を示す。

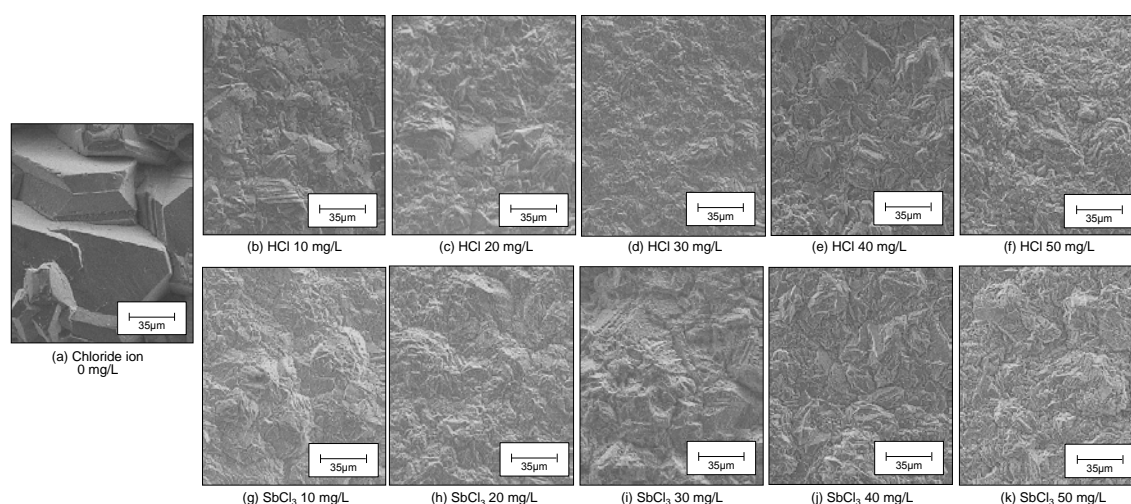


図 11 各塩化物イオン濃度の電析銅表面の SEM 写真  
(350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M  $\text{CuSO}_4$ , 1.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , glue 90 g/t-Ecu,  
thiourea 160 g/t-Ecu, 6 h)

塩化物イオンを加えない場合(0 mg/L)は電析銅表面の凹凸が著しいのに対し、塩酸、 $\text{SbCl}_3$  添加いずれもその濃度の増加に伴って平滑性が改善された。4.4 節で述べた式(1)～(4) により  $\text{CuCl(s)}$  を経て金属銅へ還元されること、ならびにニカワの吸着が安定化されることによって、カソード分極が大きくなり、平滑化が促進されたものと考えられる。ここで、結晶粒径を調査した結果を図 12 に示す。塩酸、 $\text{SbCl}_3$  添加いずれもその濃度の増加に伴って結晶粒径は小さくなり、塩酸と  $\text{SbCl}_3$  による違いも見られなかった。

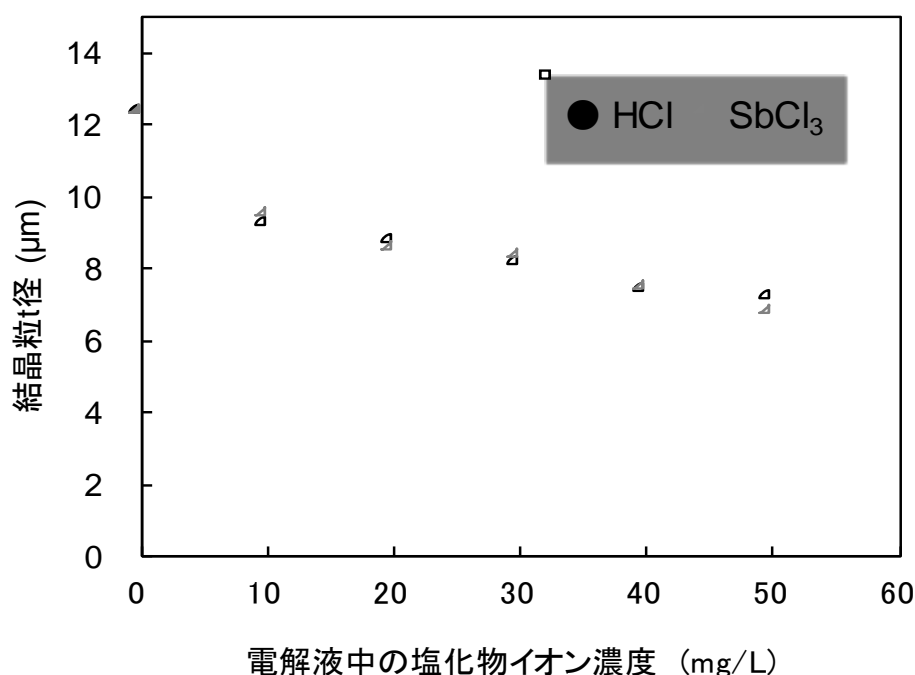
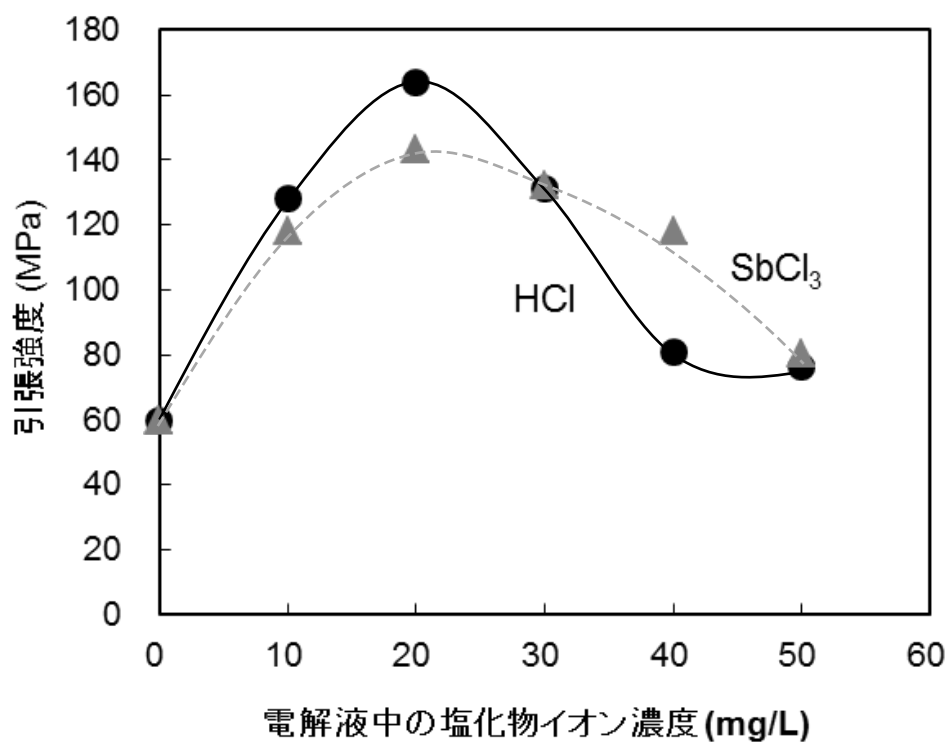


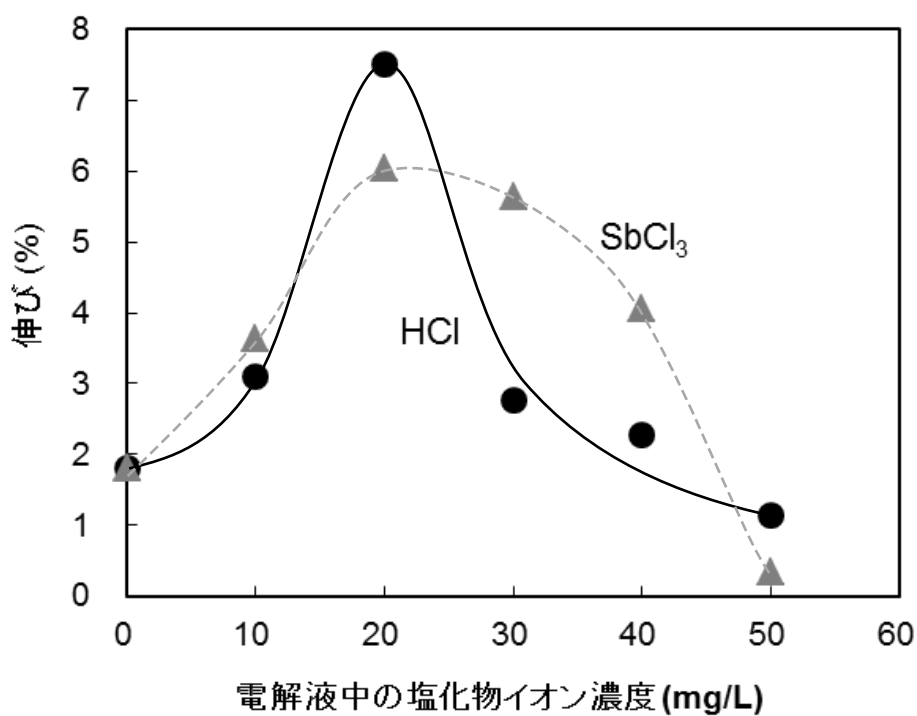
図 12 各塩化物イオン濃度における結晶粒径

#### 4.6 電析銅の機械的性質

ステンレスカソードに電析させた電析銅の剥取性を評価するため、引張試験を行った結果を図 13 に示す。塩酸、 $\text{SbCl}_3$  添加いずれの場合も塩化物イオンの濃度が 20 mg/L において最も高い値を示し、それ以上濃度が高くなると最大引張強度は減少した。伸びについても、図 13(b)に示すとおり、塩酸、 $\text{SbCl}_3$  添加のいずれも塩化物イオン濃度が 20 mg/L において最も高い値を示し、それ以上濃度を高くすると、伸びは減少した。



(a) 引張強度



(b) 伸び

図 13 各塩化物イオン濃度における引張強度と伸び  
(350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t-Ecu, thiourea 160 g/t-Ecu, 6 h, Max. load 25 kN, Tension rate 12 mm/min)

一般的に、多結晶における結晶粒径と降伏強さの関係は、式(6)に示すホール・ペッチの関係にしたがい、結晶粒径が小さくなるほど、引張強度が大きくなることといわれているが、本研究の場合、それでは説明がつかない結果が得られた。(図 14)

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (6)$$

ここで、 $\sigma_y$ は降伏応力、 $\sigma_0$ と $k$ は材料によって異なる定数、 $d$ は結晶粒径である。

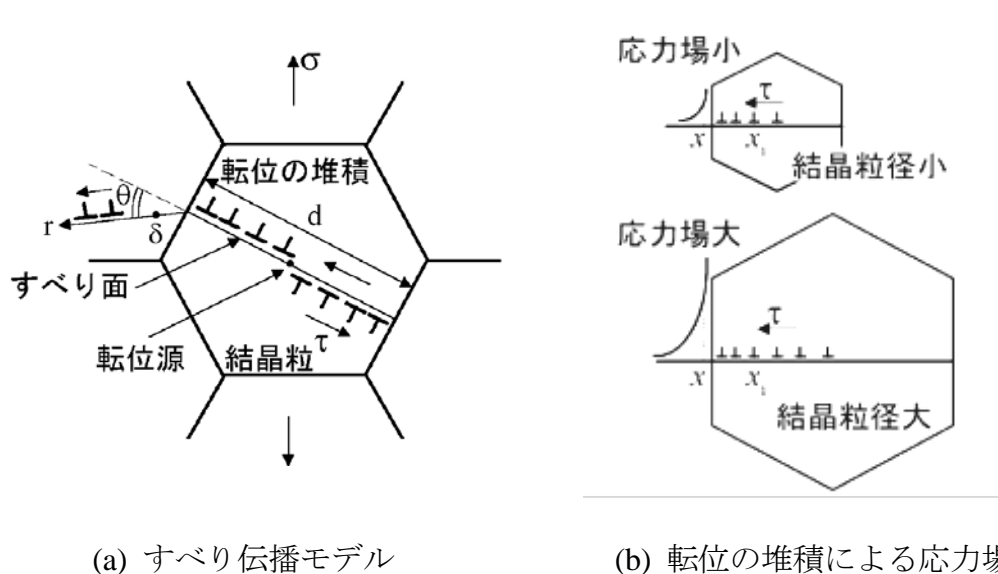


図 14 ホール・ペッチの関係を示した模式図

塩化物イオン濃度が 20 mg/L 付近において引張強度と伸びが大きくなる原因を調査するため、引張試験を行う前の電析銅において EBSD 測定を行った。その結果を、電析過程で形成したと考えられる双晶( $\Sigma 3$ の値)と引張強度、伸びの関係について整理した。双晶は母相と[111]軸に対し、60度の回転対称等の $\Sigma 3$ 対応方位関係を持つため、 $\Sigma 3$ の値を双晶とみなした。(図 15) その結果、図 16 に示すように、 $\Sigma 3$ の値が大きくなるほど、引張強度と伸びのいずれも値は小さくなる傾向が得られた。このことから、双晶の割合が引張強度と伸びになんらか影響を及ぼしていると考えられる。銅結晶において、ナノ双晶が多く存在する場合、それらのナノ双晶によって転位の運動が阻害されることから、引張強度や伸びが大きくなることが報告されているが<sup>23-27)</sup>、今回の結果は数ミクロンオーダーの双晶であ

り、それとは逆の傾向であった。また、清水らは、冷間圧延後焼きなましした銅膜材の疲労亀裂伝播挙動において、亀裂前方に双晶境界が存在すると、亀裂は双晶境界に沿って伝播することを報告している<sup>28)</sup>。これは、双晶と隣り合う結晶方位の傾角が他の粒界の傾角よりも著しく大きいため、変形が集中しやすくなることが原因であると考えられている。本研究での双晶においても、電析過程で形成された双晶の割合が、引張強度や伸びに影響を及ぼす一つの要因になると示唆される。

そもそも双晶は、電析過程において、電流密度( $J$ )に対する電解液中の金属イオン濃度( $C_{Me}^{Z+}$ )の比率( $J/C_{Me}^{Z+}$ )や添加剤などのカソード表面への吸着物の強度(Inhibition intensity)が、ある領域にある場合に形成されるといわれている。Winandは、銅の電解精製において、電流密度に対する  $Cu^{2+}$  イオン濃度の比率( $J/C_{Me}^{Z+}$ )を横軸に、添加剤などのカソード表面への吸着物の強度(Inhibition intensity)を縦軸にした電析形態をマップにして整理した<sup>29)</sup>(図 17)。そのマップによれば、 $J/C_{Me}^{Z+}$  が小さく、Inhibition intensity が比較的大きい場合に双晶が現れる。(図 17 の赤く示した領域)。また、 $J/C_{Me}^{Z+}$  と Inhibition intensity がそれぞれ中程度の場合にも、電場配向の結晶成長のなかに双晶が混在する形態がみられる。実際の操業は、その組織観察の結果から後者のほうに該当すると考えられる。これらのことから、双晶は、 $J/C_{Me}^{Z+}$  と Inhibition intensity の程度によって、その存在割合が異なってくることが推察される。 $J/C_{Me}^{Z+}$  が一定の場合、 $Cl^-$  イオンや  $SbCl^{2+}$  イオンのような塩化物イオンのイオン種やその濃度によってカソード電位が変化するため、Inhibition intensity が変化すると考えられる。つまり、塩化物イオン濃度やそれらのイオン種( $Cl^-$  イオンや  $SbCl^{2+}$  イオン)によって、双晶が形成される割合に影響を及ぼすことが推察される。

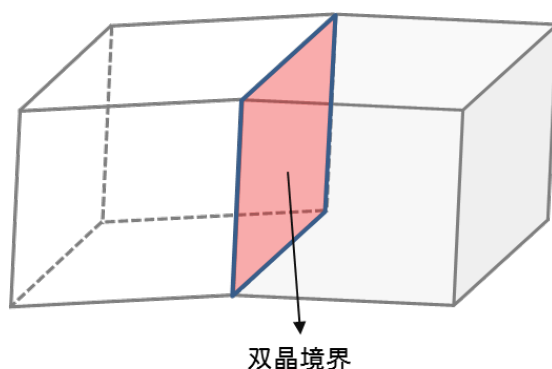
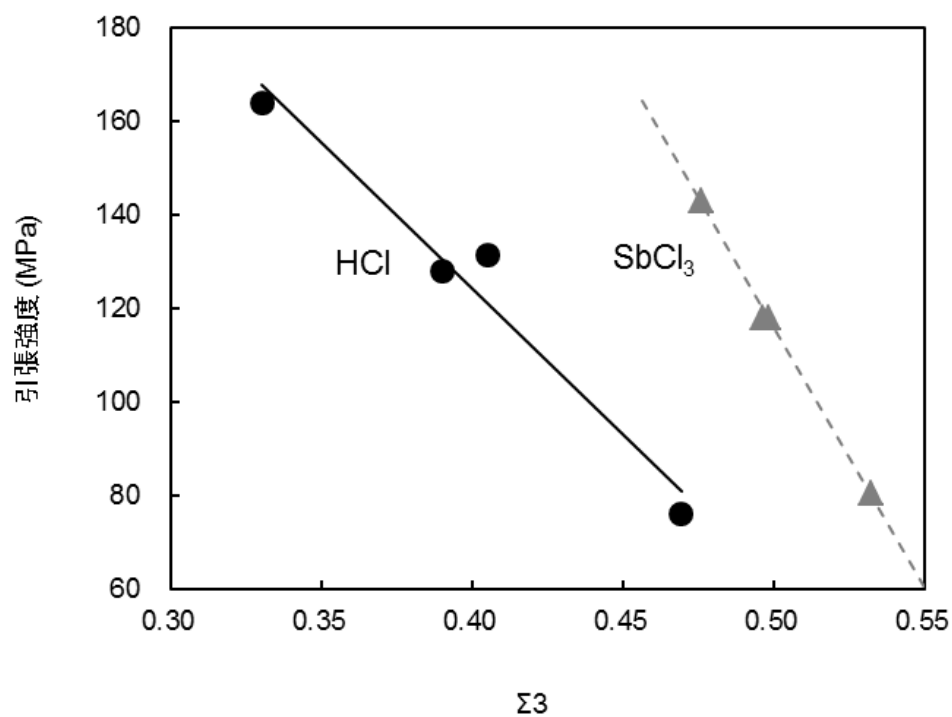
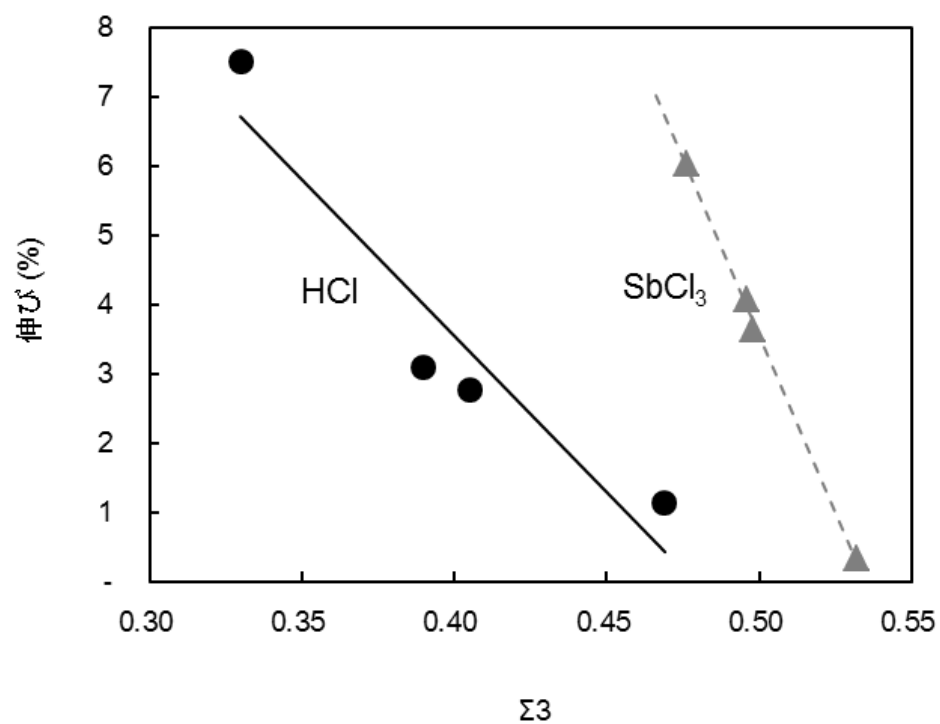


図 15 双晶境界の模式図



(a) 引張強度



(b) 伸び

図 16  $\Sigma 3$ (広義の双晶)と引張強度と伸びの関係  
(350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t<sub>Ecu</sub>,  
thiourea 160 g/t<sub>Ecu</sub>, 6 h, Max. load 25 kN, Tension rate 12 mm/min)

		$J / C_{Me}^{Z+}$					
		Very low	Low	Medium	High	Very high	
Inhibition intensity	Very low	No deposit or FI or screw dislocation No nucleation 	 increasing $N_{c,2}$	 $N_{c,2}$	FI dendrites increasing $N_{c,3}$	FI powder	
	Low	BR increasing $N_{c,2}$	BR increasing $N_{c,2}$	BR $N_{c,2}$	FI or increasing $N_{c,3}$	FI powder or UD if bad crystallization	hydrogen evolution or
	Medium	BR increasing $N_{c,2}$	BR increasing $N_{c,2}$	Z or FT	FT	UD	discharge of another ion
	High	Z	FT $N_{c,3}$	FT $N_{c,3}$	UD	UD in powder	
	Very high	FT	UD increasing $N_{c,3}$	UD increasing $N_{c,3}$ in powder	hydrogen evolution or discharge of another ion		

引用: R. Winand : Hydrometallurgy , 29 (1992), 567-598

FI : Field-oriented isolated crystals type

BR : Basis reproduction type

FT : Field-oriented texture type

UD : Unoriented dispersion type

**Z : Twinning intermediate type (双晶)**

J : current density

$C_{Me}^{Z+}$  : bulk concentration of metal ion to be discharged

J : diffusion limiting current density

2D : bidimensional nucleation

3D : tridimensional nucleation

図 17 Winand の銅電析形態<sup>29)</sup>



## 4.7 HCl と $\text{SbCl}_3$ の混合試験

4.6 節では、HCl もしくは  $\text{SbCl}_3$  のいずれかの試薬を用い、所定の塩化物イオン濃度の浴を調製し、それぞれの影響について調査した。一方、実操業では、HCl と  $\text{SbCl}_3$  が混在していると考えられる。そこで、塩化物イオン濃度を HCl と  $\text{SbCl}_3$  を混合した電解液を建浴し、その割合が電析物に与える影響について次に調査した。図 18 に実験装置の模式図を、表 2 に電解条件を示す。得られた電析銅に対し、表面の肉眼ならびに SEM 観察を行うとともに、表面粗さ、カソード電位、引張試験による機械的性質を調べた。電解液中の全塩化物イオン濃度は 50 mg/L とし、それらの混合割合は表 3 に示す割合とした。

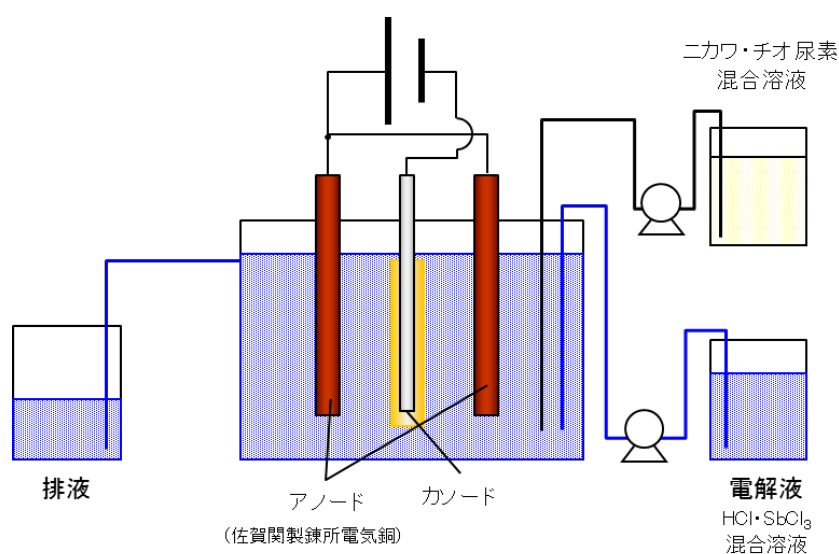


図 18 実験装置の模式図

表 2 混合試験における電解条件

項目	設定条件
電流密度	350 A/m <sup>2</sup>
Cu濃度	45 g/L
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度	175 g/L
液温	65 °C
ニカワ	90 g/t
チオ尿素	160 g/t
電析時間	6時間
カソード面積	150 mm × 90 mm × 2 面

表 3 HCl と  $\text{SbCl}_3$  の混合比率

No	混合比率(濃度比)		濃度調整		混合比率
	HCl	$\text{SbCl}_3$	HCl	$\text{SbCl}_3$	HCl / $\text{SbCl}_3$
①	0	5	0 mg/L	50 mg/L	—
②	1	4	10 mg/L	40 mg/L	0.25
③	2	3	20 mg/L	30 mg/L	0.67
④	3	2	30 mg/L	20 mg/L	1.50
⑤	4	1	40 mg/L	10 mg/L	4.00
⑥	5	0	50 mg/L	0 mg/L	—

得られた電析銅表面の実体写真を図 19 に示す。多少の色ムラの差はあるが、肉眼では、大きな違いは見られなかった。一方、SEM 観察を行った結果を図 20 に示す。HCl の混合比率が大きくなるほど、結晶粒が粗大化し、凹凸が大きくなる傾向が観察された。表面粗さを測定した結果を図 21 に示す。ここからも、HCl の混合比率が大きくなるほど粒が粗大になり、表面粗さが大きくなる傾向がみられた。

次にカソード電位について調査した結果を図 22 に示す。図 9 において、 $\text{SbCl}_3$  として、塩化物イオンを加えたほうが、分極がより大きくなる傾向を示したが、今回の混合試験の結果からも  $\text{SbCl}_3$  の混合比率が大きい条件ほど分極が大きくなる傾向がみられた。









条件	混合比率		カソード面	
	HCl	SbCl <sub>3</sub>	左側	右側
①	1	4		
②	2	3		
③	3	2		
④	4	1		

図 19 混合試験で得られた電析銅表面の実体写真  
 (350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t<sub>Ecu</sub>,  
 thiourea 160 g/t<sub>Ecu</sub>, Total chloride ion 50 mg/L, 6 h)

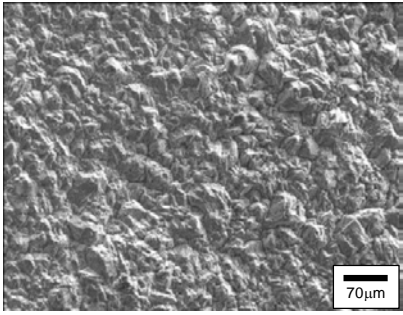
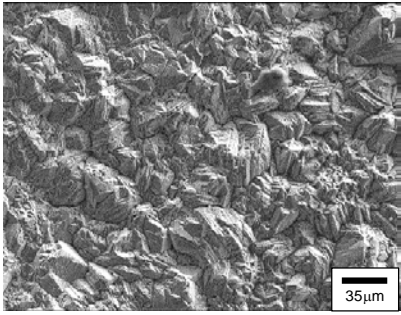
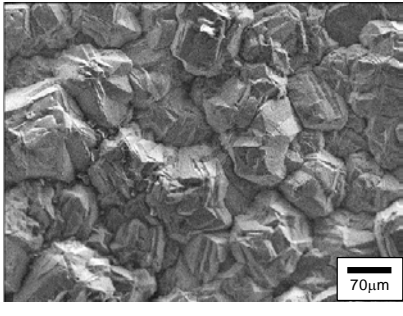
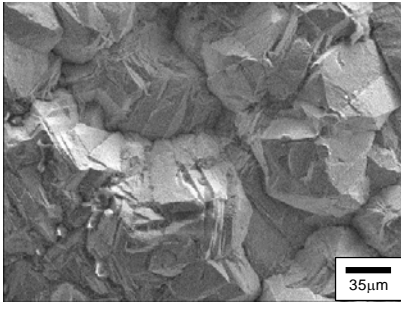
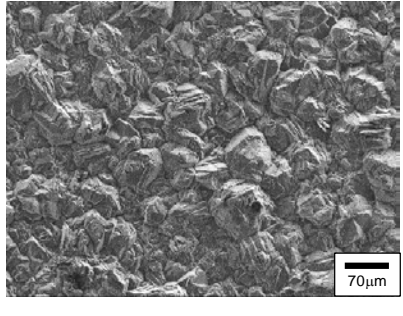
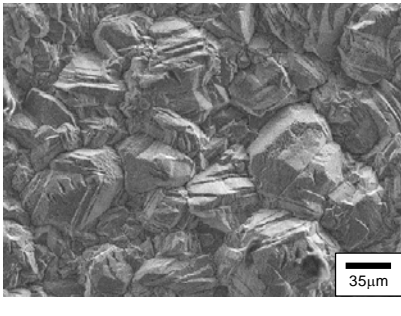
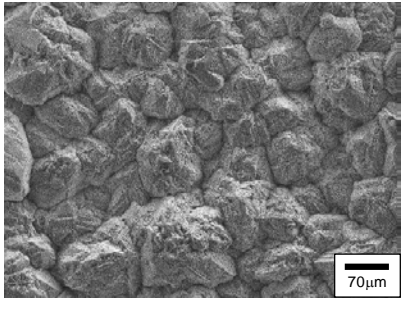
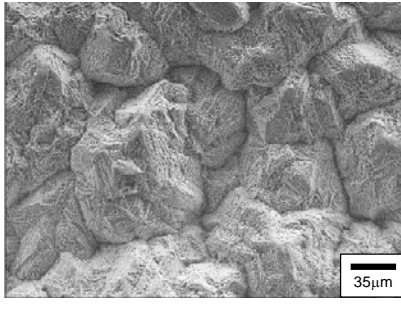
条件	混合比率		電析表面	
	HCl	SbCl <sub>3</sub>	x500	x1000
①	1	4		
②	2	3		
③	3	2		
④	4	1		

図 20 混合試験で得られた電析銅表面の SEM 写真  
 (350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t-Ecu,  
 thiourea 160 g/t-Ecu, Total chloride ion 50 mg/L, 6 h)

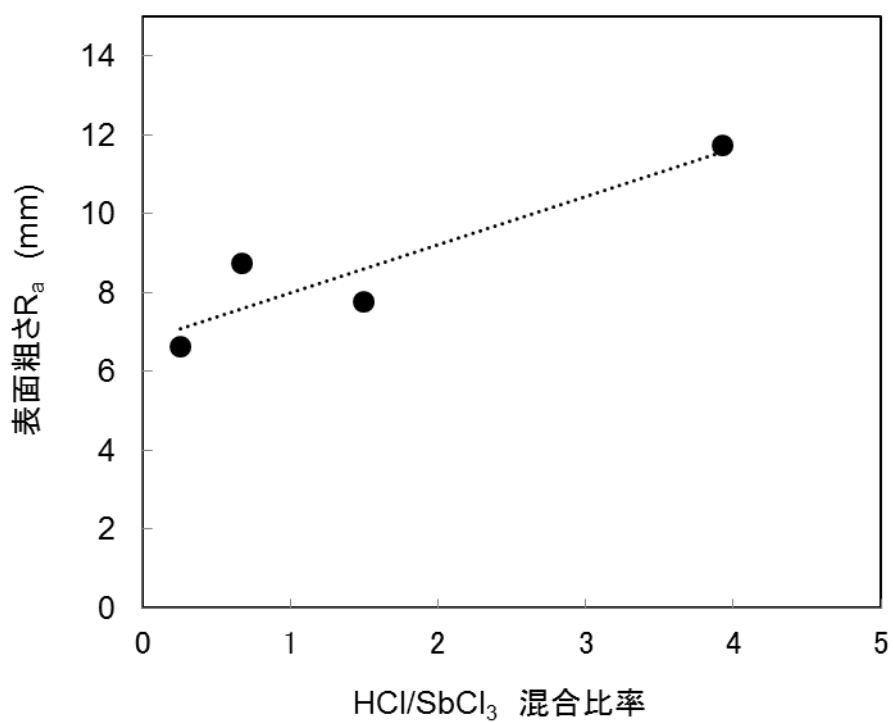


図 21 混合試験における電析銅の表面粗さ

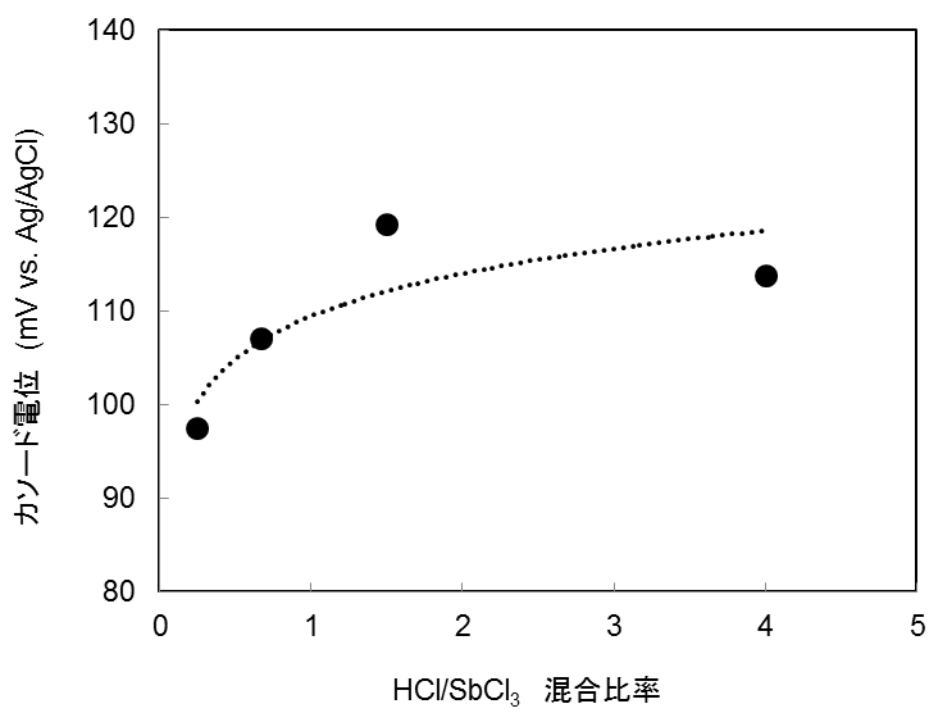
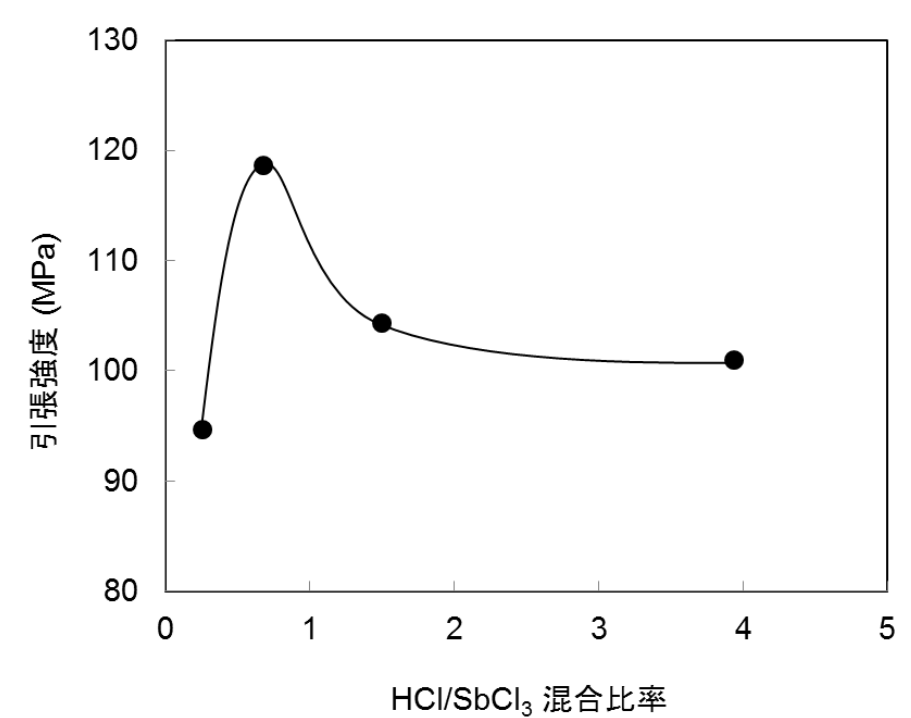
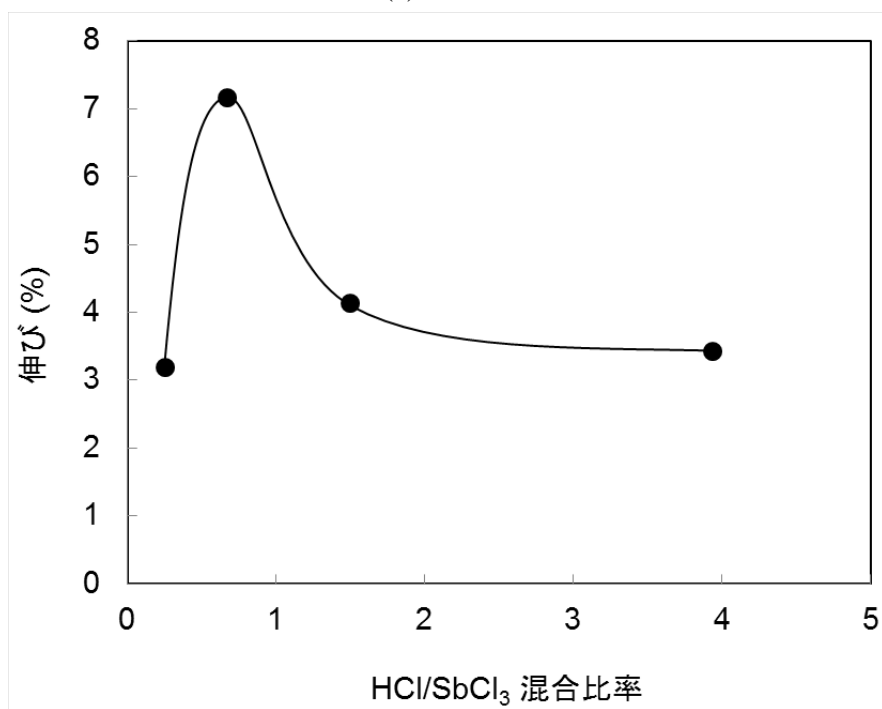


図 22 混合試験におけるカソード電位



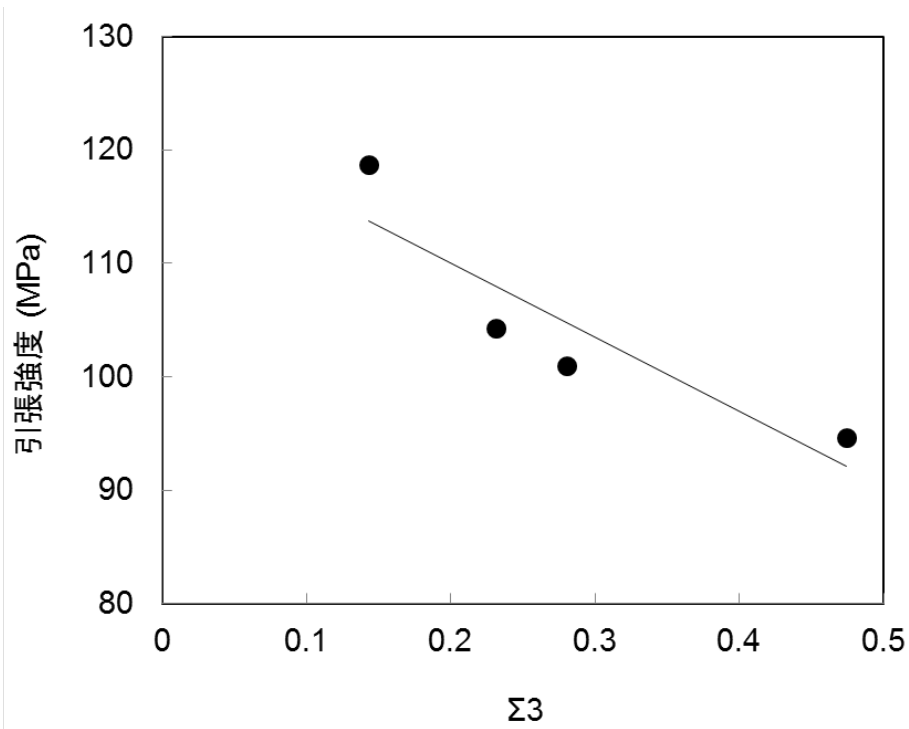
(a) 引張強度



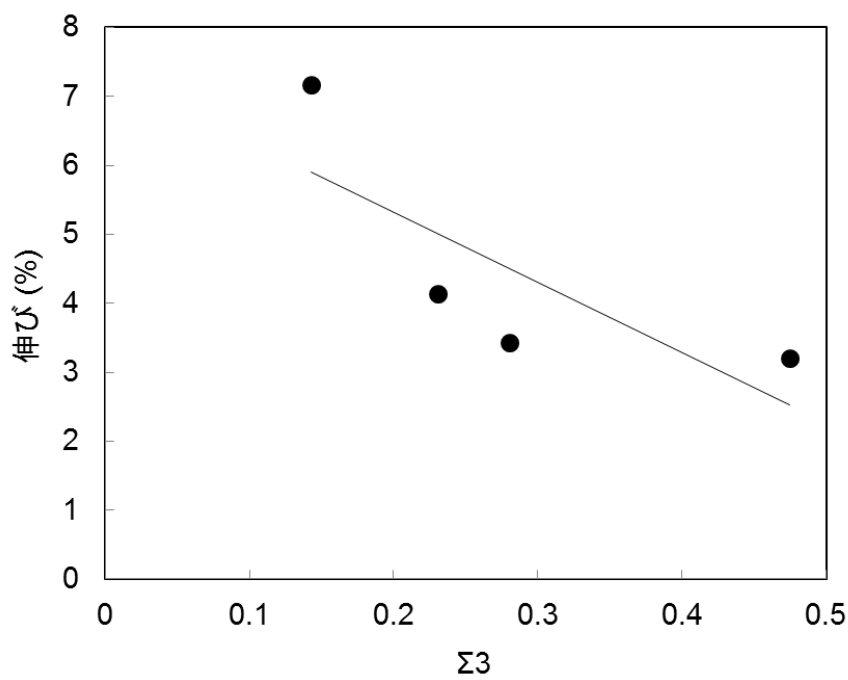
(b) 伸び

図 23 HCl/SbCl<sub>3</sub> 混合試験における引張試験の結果  
 (350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t<sub>Ecu</sub>,  
 thiourea 160 g/t<sub>Ecu</sub>, 6 h, Max. load 25 kN, Tension rate 12 mm/min)

次に得られた電析銅に対して引張試験を行った結果を図 23 に示す。 $\text{HCl}$  と  $\text{SbCl}_3$  の混合比率が 0.7～1.0 付近で、引張強度と伸びが最も大きくなる結果が得られた。全塩化物イオン濃度が 50 mg/L となるように電解液を調製しているため、 $\text{HCl}/\text{SbCl}_3$  が 0.7～1.0 であることは  $\text{HCl}$  で調製した塩化物イオン濃度が 20～25 mg/L、 $\text{SbCl}_3$  で調製した塩化物イオン濃度が 25～30 mg/L であることに相当する。これは、 $\text{HCl}$  と  $\text{SbCl}_3$  をそれぞれ単独で用いた図 13 の結果において、塩化物イオン濃度が 20 mg/L 付近で引張強度と伸びが最も高い値を示したのと同じ傾向である。そこで、EBSD を用いて双晶 ( $\Sigma 3$ ) との関係についてさらに調査を行った。その結果を図 24 に示す。混合試験においても、引張強度と伸びはいずれも、双晶( $\Sigma 3$ )の割合が大きくなるほど小さくなる傾向を示した。これらの傾向についても、 $\text{HCl}$  と  $\text{SbCl}_3$  をそれぞれ単独で調製した上述の結果とよく一致していた。



(a) 引張強度



(b) 伸び

図 24 HCl/SbCl<sub>3</sub> 混合試験における引張試験の結果  
 (350 A/m<sup>2</sup>, 65°C, 0.7 M CuSO<sub>4</sub>, 1.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glue 90 g/t<sub>Ecu</sub>,  
 thiourea 160 g/t<sub>Ecu</sub>, 6 h, Max. load 25 kN, Tension rate 12 mm/min)



#### 4.8 実作業におけるフラッピングデータ

佐賀関製錬所の実作業における、電析銅の剥取機のフラッピング動作の回数とキレート工程からの塩化物イオンの返液量の関係を図 25 に示す。ここでのフラッピング回数とは、通常、電析銅 1 枚あたり 1 回の動作で 2 枚に分かれるのに対して、余分に行ったフラッピングの回数を示している。また、キレート工程から返液される 1 日当たりのトータルの塩化物イオンは、電解工程に新たに添加する日々の塩酸量(Input)と電解工程から排出される銅スライム等に含まれる塩化物の総量(Output)、ならびに電解液中の塩化物イオンの増減から、計算で求めたものである。図 25 に示すとおり、キレート工程から返液されるトータルの塩化物イオンの量が減少するのに伴って、フラッピング回数が減少(すなわち剥取性が改善)する傾向がみられた。これは、電解液中において、キレート工程から返液されるクロロ錯体( $\text{SbCl}^{2+}$ )が減少し、そのため新たに添加する塩酸量が相対的に増加(フリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )の増加)することに起因していると考えられる。すなわち、実作業においては、電解液中のトータルの塩化物イオン濃度を 60～65 mg/L に管理しているが、このなかのフリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )とキレート工程から返液されるクロロ錯体( $\text{SbCl}^{2+}$ )の混合割合が、電析銅の引張強度と伸びに影響を及ぼしていることが推察される。

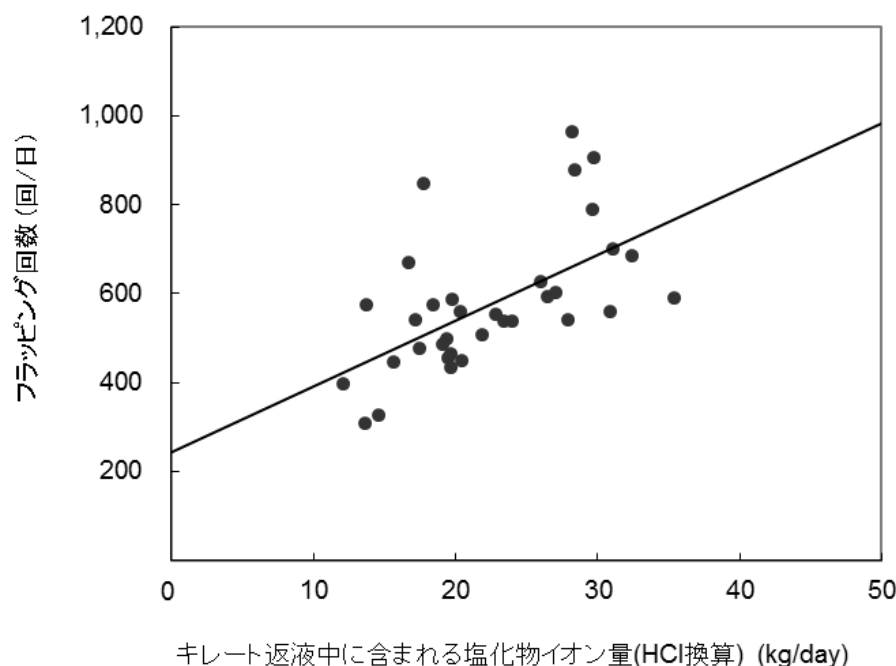
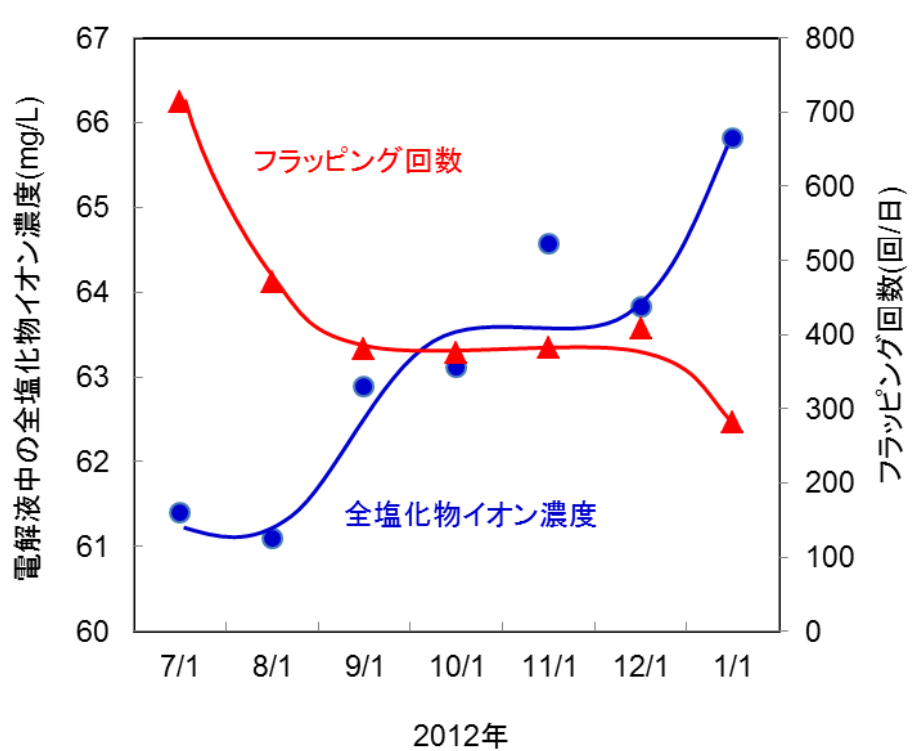
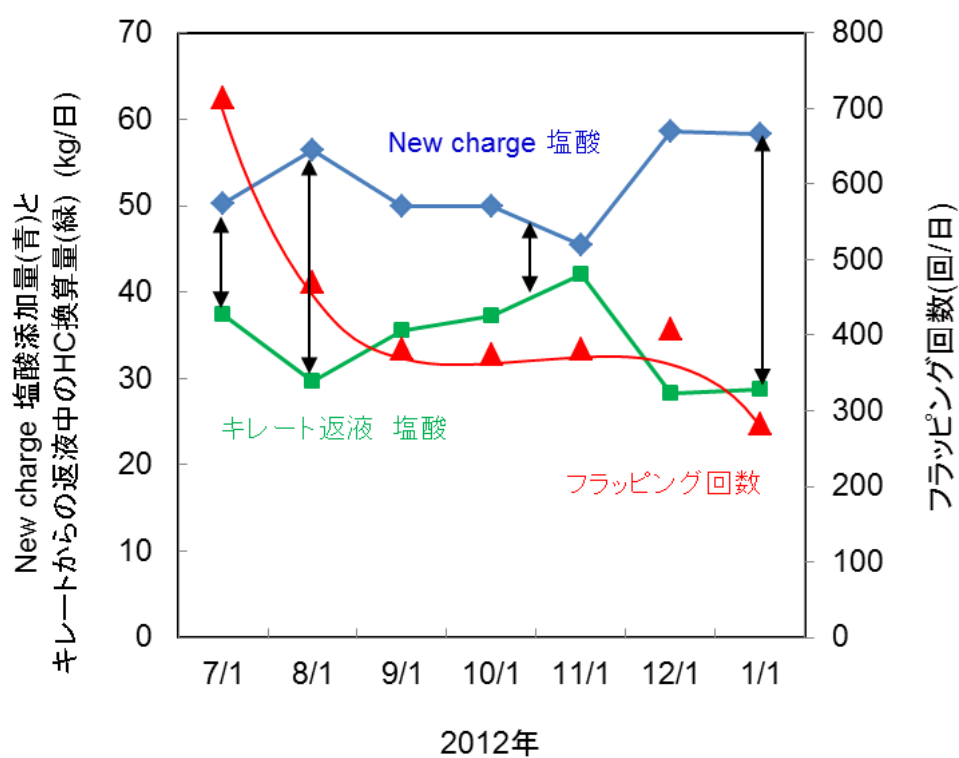


図 25 佐賀関製錬所におけるキレート工程の返液中に含まれる塩化物イオン (HCl 換算)の量と PC 剥取機のフラッピングの関係



(a) 電解液中の全塩化物イオン濃度とフラッピングの推移

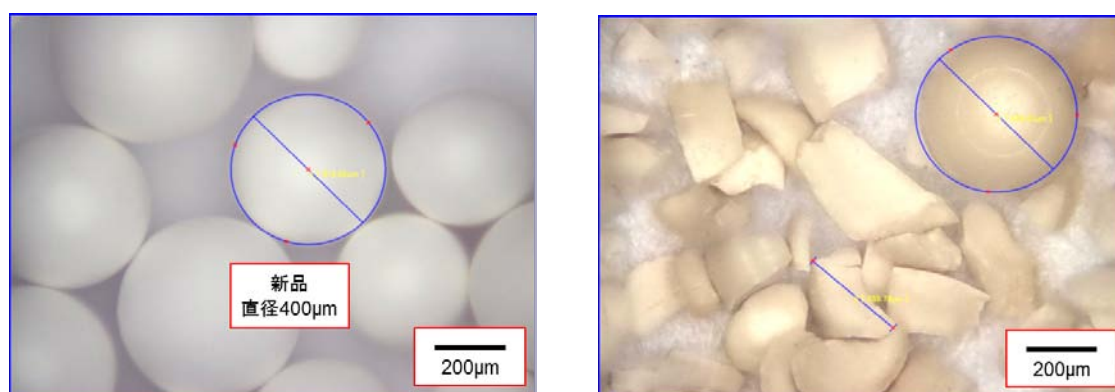


(b) 塩酸添加量とキレートからの返液中のCl量

図 26 佐賀関製錬所における塩酸添加量とキレート工程からの返液される  
電解液中のCl量ならびにフラッピング回数

佐賀関製錬所における、電解液中の全塩化物イオン濃度とフラッピング回数の推移を図 26(a)に示す。この図から、塩化物イオン濃度が高くなるほど、フラッピング回数は減少する傾向がみられた。しかし、例えば 2012 年 8 月のデータなど、全塩化物イオン濃度が 61 mg/L 程度と変化していないにもかかわらず、フラッピング回数が減少した月があり、部分的に説明がつかないプロットがみられる。一方、電解液中に新たに添加する(New Charge)塩酸添加量とキレート工程からの返液中に含まれる Cl 量(塩酸換算)の推移を図 26(b)に示す。図 26(b)の通り、2012 年 11 月頃は、キレートからの Cl 量が多く戻っており、新たに添加する New Charge 塩酸添加量が減少していたことがわかる。つまり、この時期は電解液中において、New Charge 塩酸とキレートからの Cl 量が同程度の割合になっていたことが推察され、上述の  $\text{HCl}/\text{SbCl}_3$  の値が 0.7~1.0 の領域で操業を行っていた可能性が示唆される。その結果、電解液中の全塩化物イオン濃度が 64~65 mg/L と高いにもかかわらず、フラッピング回数が 1 日 400 回程度と充分低減できていなかったと考えられる。

ところで、キレート工程では、キレート樹脂の劣化と破損が進行した場合、樹脂径が細くなり樹脂塔内の充填密度が大きくなる。図 27 にキレート樹脂の写真を示す。



(a) 新品のキレート樹脂

(b) 破損したキレート樹脂

図 27 キレート樹脂の光学顕微鏡写真

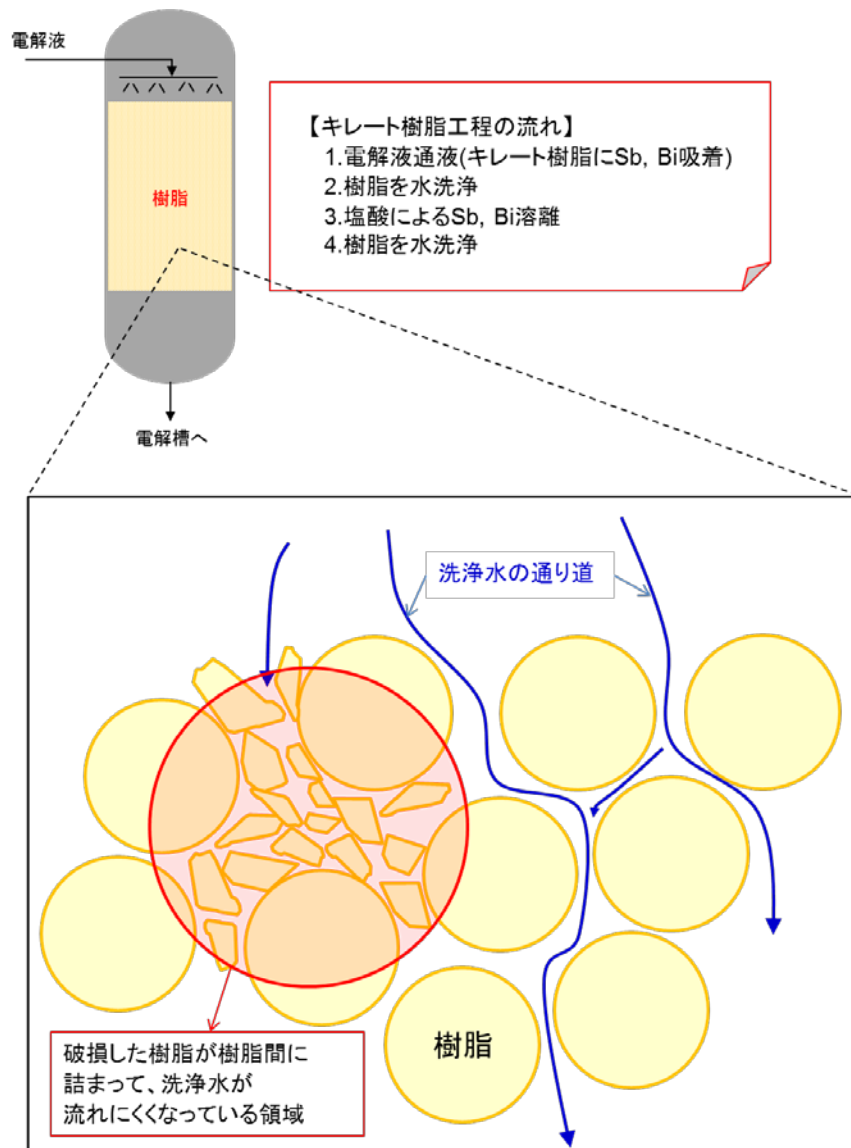


図 28 キレート樹脂塔外観及び塔内の樹脂の様子を拡大した模式図

キレート樹脂が新品の場合、平均粒径が  $400\ \mu\text{m}$  あるものが、破損した状態では数十  $\mu\text{m}$  程度の大小様々な大きさに破損するため、樹脂塔内の充填率は大きくなる。その結果、樹脂の間で洗浄水の通り道(抜け道)ができるなどしてその洗浄が均一に行なわれなくなることになり、樹脂の間に局所的に高濃度のクロロ錯体 ( $\text{SbCl}^{2+}$ ) が残留する部分が生じると予想される。このような場合、次のバッチで電解液をキレート工程に通液すると、そこからの返液には残留したクロロ錯体加わるため、トータルの塩化物イオンに占めるクロロ錯体 ( $\text{SbCl}^{2+}$ ) の割合が増加してくることになる。電解液中のトータルの塩化物イオン濃度は、 $60\sim 65\ \text{mg/L}$  にな

るよう新たに添加する塩酸の量で調整しているため、上記のようにキレート工程から返液されるクロロ錯体( $\text{SbCl}^{2+}$ )が増加してきた場合、塩酸の添加量を減少させることで、電解液中のフリーの塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )の割合は減少する。図 13 に示した引張強度と伸びのグラフにおいて、塩化物イオン濃度が塩酸および  $\text{SbCl}_3$  添加のいずれにおいても 50 mg/L 程度と高い場合、引張強度と伸びのいずれも小さいため、剥取性は良好になると考えられる。しかし、上述のように、電解液中のクロロ錯体( $\text{SbCl}^{2+}$ )の割合が増加してきた場合、トータルの塩化物イオン濃度が 50 mg/L であったとしても、塩酸および  $\text{SbCl}_3$  のある混合割合によって、図 13 の塩化物イオン濃度 20 mg/L 付近の領域に相当する状態がカソード表面で局所的に形成され、電析銅の引張強度と伸びが増大し、結果としてフラッピング回数の増加につながると考察される。この混合割合の影響については、今後さらに調査を継続していく予定である。

#### 4.9 まとめ

銅電解精製において、塩化物イオンの形態( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SbCl}^{2+}$ )が及ぼす電析銅品質(平滑性、S 含有率、Ag 含有率)及び機械的性質(引張強度、伸び)への影響について調べた。その結果、いずれの塩化物イオンの添加形態においても、塩化物イオン濃度が増加するとともに電析銅の平滑性、S 含有率、Ag 含有率は改善された。一方、引張強度と伸びについては、塩化物イオン濃度が 20 mg/L 付近で塩化物イオンの形態( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SbCl}^{2+}$ )のいずれも最大となった。実操業における電解液中には、キレート工程から  $\text{SbCl}^{2+}$  イオンがある一定の割合で混入してくることを考慮すれば、この  $\text{SbCl}^{2+}$  イオンが伸びを増大させ、結果的にステンレスカソードから電析銅を剥ぎ取りにくくしている(フラッピングが増加する)可能性が示唆された。実操業においても、キレート工程から返液される電解液の一部にクロロ錯体が含まれており、電解液中でその割合が増加するほど、電析銅の剥取機におけるフラッピング回数が増加する傾向がみられた。今後、これらのイオン種の混合割合の影響についてさらに調査を行い、実操業における電析銅の剥取性改善につなげていきたい。

## 参考文献

- 1) R. M. Smith and A. E. Martell : Critical Stability Constants Volume 4, Inorganic Complexes, Plenum Press, New York, (1976), 110.
- 2) T. Hayashi and M. Yokoi : *Denki Kagaku*, **47** (11) (1979), 654-660.
- 3) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (3) (1983), 310-316.
- 4) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (6) (1983), 456-459.
- 5) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi : *Denki Kagaku*, **51** (6) (1983), 460-464.
- 6) M. Yokoi and S. Konishi : *Surface Technol.*, **34** (8) (1983), 434-439.
- 7) Y. Tsuru, K. Kamachi and J. Tokunaga : *Surface Technol.* **55** (6) (2004), 423-427.
- 8) H. Nakano, S. Oue, K. Aoya, H. Kuboyama, H. Fukushima and S. Kobayashi : *Journal of MMIJ*, **123** (2007), 165-170.
- 9) H. Kuboyama, H. Nakano, S. Oue, H. Fukushima and S. Kobayashi : *Journal of MMIJ*, **125** (2009), 62-67.
- 10) K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil and G. Ertl : *J. Electrochem. Soc.*, **150** (10) (2003), 657-664.
- 11) S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio and Y. Massiani : *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 3105-3113.
- 12) L. D. Burke and R. Sharna : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4) (2008), 285-297.
- 13) S. Yoon, M. Schwatz and K. Nobe : *Plating. Surf. Finish.*, **81** (12) (1994), 65-74.
- 14) N. Pradhan, P.G. Krishna and S.C. Das : *Plating. Surf. Finish.*, **83** No.3 (1996), 56-63.
- 15) J. J. Kelly and A. C. West : *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 3472-3476.
- 16) J. J. Kelly and A. C. West : *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 3477-3481.
- 17) M. E. Huerta Garrido and M. D. Pritzker : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), 332-339.
- 18) L. D. Burke and R. Sharna : *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), 285-297.
- 19) S. E. Afifi, A. A. Elsayed and A. E. Elsherief : *J. Metals*, February (1987), 38-41.
- 20) S. Krzewska, L. Pajdowski, H. Podsiadly and J. Podsiadly : *Metall. Trans. B*, **15** (1984), 451-459.
- 21) H. Yamaguchi and T. Yamashita : *J. Mater. Soc. Jpn.*, **43** (2006), 279-284.
- 22) D. W. Collins and J. B. Hiskey : *Proceedings of Copper 99-Cobre 99 International Conference Vol.III – Electrorefining and Electrowinning of Copper*, (1999), 461-477.

- 23) S. Jin and E. Ghali : Canad. Metall. Quart., **40** (2001), 433-440.
- 24) Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu, Z. H. Jin and K. Lu : Acta Mater., **52** (2005), 989-994.
- 25) K. Youssef, M. Sakaliyska, H. Bahmanpour, R. Scattergood and C. Koch : Acta Mater., **59** (2011), 5758-5764.
- 26) E. Ma, Y. M. Wang, Q. H. Lu, M. L. Sui, L. Lu and K. Lu : Appl. Phys. Lett., **85** (2004), 4932-4934.
- 27) X. Zhang, H. Wang, X. H. Chen, L. Lu, K. Lu, R. G. Hoagland and A. Misra : Appl. Phys. Lett., **88** (2006), 173116-1-3.
- 28) K. Shimizu, T. Torii and T. Mori : J. Soc. Mat. Sci. Jpn., **54** (9) (2005), 903-908.
- 29) R. Winand : Hydrometallurgy, **29** (1992), 567-598.

## 5. 結論

近年、銅製錬業界を取り巻く環境は、鉱山優位な収支構造、新興国の台頭などで厳しさを増し、今後も、更なる競争が予想される。非鉄製錬各社は国内をはじめ世界各国でそれぞれ勝ち残りをかけてしのぎを削っている。そのような背景のもと、本研究は、銅電解精製の現場操業の課題として、コスト削減、生産性改善を柱に、その基礎的な調査を通して、実操業の成果につなげることを目的に取り組んだ。

第1章では、これまでの銅製錬の変遷、銅製錬事業を取り巻く環境、課題について整理し、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、銅電解精製にかかせない添加剤の一つである”ニカワ“に着目し、「ニカワ原単位や電力原単位」といった物品費、電力費のコスト削減に取り組んだ研究内容について述べた。

研究では、まず実操業におけるニカワの分子量の経時変化、すなわち分解挙動に着目した。ニカワは、溶解する液温が高いほど速く分解することや酸濃度が高いほど分解が加速することがわかった。実際の操業では添加初期の分子量が約2万であるのに対し、そのうち約4割が操業中に分解することを明らかにした。また、その分子量が大きいくほど電析銅表面への吸着がより強固で効果的になることに着目し、ニカワをその分解を抑えるためできるだけ低い温度で溶解しながら連続的に添加する装置を提案した。ビーカースケールや実機レベルで実験を重ね、最適となる溶解条件を見出し、分子量が初期の約2万レベルからほとんど分解することなく、ニカワを添加させることができる装置を設計・開発した。それによって、ニカワ添加量の削減(物品費削減)や電圧低減(電力費削減)、さらにはニカワの溶解作業の簡素化に成功した。2010年に、日比共同製錬(株)玉野製錬所で第1号機を実用化し、翌2011年にはパンパシフィック・カッパー(株)佐賀関製錬所へ、2012年には日立精銅工場も展開され、いずれもコスト削減、電力費削減を達成した。



第3章では、「銅電解精製におけるワックスレスパーマネントカソードプロセスのラミネーション界面」について、その界面がなぜ形成されるのかという視点から研究を行った。

ワックスレスパーマネントカソード方式における大きな問題の一つであるラミネーション（電析銅が停電前後で2層に分かれて界面が形成されることで、亀裂の進展が開放され、剥ぎ取りにくくなる現象）の問題に対して、なぜラミネーションが発生するのか、その界面の形成機構について明らかにした。実操業の中では、保守点検整備などの計画的な停電に加えて、落雷などの突発停電が発生する。そのような場合、整流器はもとより液循環のポンプ等すべての機器が停止し、電析途中の電析銅は電解液に浸かったままの状態保持される。このような場合、電析銅表面には特異吸着して幾分濃縮されている塩化物イオン（ $\text{Cl}^-$ イオン）と電析銅表面から溶出した  $\text{Cu}^+$ イオンが反応し、不溶性の  $\text{CuCl(s)}$ が形成されることを見出した。形成した  $\text{CuCl(s)}$ が通電再開後も残り、それを界面として電析銅が2層に分かれることで、1層目に発生した亀裂が界面で開放されて2層目に進展しにくくなり、ラミネーションが顕著になることがわかった。得られた結果から、 $\text{CuCl(s)}$ 層を形成させない条件づくりか、あるいは一旦  $\text{CuCl(s)}$ が形成したとしてもそれを再溶解させる等の技術改善につなげ、問題解決に導いた。

第4章では、「銅電解精製における電析銅の品質及び機械的性質に及ぼす塩化物イオンの影響」について研究を行った。

ワックスレスパーマネントカソード方式において、通常の操業において電析銅を剥ぎ取る際、剥取機でフラッピングと呼ばれる動作が余分に入るため、極板の入替時間がそれだけ余計に必要となり、結果的に通電率低下を招く。本研究では、この原因として考えられる因子として、塩化物イオンの形態（ $\text{Cl}^-$ イオン、 $\text{SbCl}^{2+}$ イオン）に着目し、それぞれの影響について追及した。電解液中に添加剤として存在する塩化物イオンには、塩酸として添加されたフリーの  $\text{Cl}^-$ イオンに加え、電解液中のアンチモンやビスマスを吸着除去するためのキレート樹脂工程から電解槽に混入する塩化物錯体（ $\text{SbCl}^{2+}$ イオンや  $\text{BiCl}^{2+}$ イオン）としての塩化物イオンがあり、後者の存在時に電析銅の剥ぎ取り性が低下することが経験的にわかっていたが、塩化物錯体が具体的に電気銅の何に影響をおよぼしているか明確

ではなかった。ここでは電気銅の剥ぎ取り性を比較評価するため、 $\text{Cl}^-$ イオンを塩酸として添加した電解液と  $\text{SbCl}^{2+}$ イオンとして添加した電解液を用意し、両者から得られた電気銅を用いて引張試験を行った。その結果、 $\text{SbCl}^{2+}$ イオンがわずかに混合された濃度域（全塩化物イオン濃度で 20 mg/L 付近）で伸びが大きくなることがわかった。電析銅を EBSD で解析した結果、伸びが小さい電析銅ほど電析過程で形成された双晶の割合が大きいことがわかった。電析過程で形成した双晶が、引張強度や伸びに何らかの影響を及ぼしていると考えた。

一方、電析銅の剥ぎ取り性に加えて、電析銅中に含まれる S 含有率、Ag 含有率並びに平滑性に及ぼす塩化物イオン形態（ $\text{Cl}^-$ イオン、 $\text{SbCl}^{2+}$ イオン）の影響についても明らかにした。いずれも塩化物イオン（ $\text{Cl}^-$ イオン、 $\text{SbCl}^{2+}$ イオン）の濃度が大きいほど電析銅中の S 含有率と Ag 含有率は減少し、平滑性は改善された。また、これらの因子に対する  $\text{Cl}^-$ イオンと  $\text{SbCl}^{2+}$ イオンの差はほとんどみられなかった。以上のことから、電解液中の  $\text{SbCl}^{2+}$ イオンの割合が大きくなるようキレート樹脂工程からの返液ラインの操業改善、監視を強化する必要があることが示唆された。また、電気銅の S 含有率や Ag 含有率を低減するために、電解液中の全塩化物イオン濃度は高い方がよいが、実操業においては、カソードの材質である SUS316L の塩化物イオンに起因する孔食などの腐食の問題も考慮して、50 mg/L～ 70 mg/L 程度が望ましいことが明らかになった。

第 5 章では、以上の結論を総括してまとめた。上記のテーマは、いずれも実操業で抱えている問題・課題であり、そこから得られた研究成果を実操業に展開でき、収益改善に結び付けることができた。銅電解精製の技術は、これまで長い歴史があり多くの研究がなされている中で、上記の内容は、これまでに報告がない新しい知見である。本研究は銅電解精製技術のさらなる進歩に貢献できたといえる。

# 論文・発表リスト

## 第 2 章

(論文)

K.Shimokawa, K. Kawaguchi, K. Nishida, K. Murase, H. Sugimura, and Y. Awakura:”  
Reduced Consumption of Glue and Electric Power by Continuous Glue Dissolution  
System Installed at The Tamano Refinery”Journal of MMIJ, **128** (2012) , 155-159.

(発表)

下川 公博、川口 賢一、邑瀬 邦明、杉村 博之、栗倉 泰弘：“玉野製錬所ニカ  
ワ連続溶解設備導入によるニカワ・電力原単位削減” 資源・素材学会(福岡) B7-3  
(2010)

(特許)

特許出願 2010-37390 出願日：2010 年 2 月 23 日

特許公開 2011-174113 公開日：2011 年 9 月 8 日

出願人：パンパシフィック・カッパー株式会社

発明者：下川 公博、成田 誠、和田 達也、川口 賢一

発明の名称：銅の電解精製装置及びそれを用いた銅の電解精製方法

## 第 3 章

(論文)

K.Shimokawa, M. Narita, I. Sumida, K. Murase, H. Sugimura, and Y. Awakura:”  
Lamination Interface of the Wax-Less Permanent Cathode Process in Copper Refinery”  
Journal of MMIJ, **126** (2010) , 697-700.

(発表)

下川 公博、成田 誠、隅田育伸、邑瀬 邦明、杉村 博之、栗倉 泰弘：“銅電  
解精製ワックスレスパーマネントカソード法におけるラミネーションの研究”  
資源・素材学会(札幌) B3-5 (2009)

(共著発表)

M. Hashimoto, M. Narita, K. Shimokawa” Recent Improvements at Tamano Refinery”  
Copper 2010 Hamburg Germany G2 07 Electrorefining 1 (2010)

(発表)

下川 公博、邑瀬 邦明、杉村 博之、栗倉 泰弘：“銅電解精製におけるワックスレスパーマネントカソードプロセスのラミネーション界面” 日本学術振興会 素材プロセッシング第 69 委員会(東京大学) (2009)

(特許)

特許出願 2009-227739 出願日：2009 年 9 月 30 日

特許公開 2011-74463 公開日：2011 年 4 月 14 日

出願人：パンパシフィック・銅工業株式会社

発明者：橋本 守友、下川 公博、隅田 育伸、西田 幸司

発明の名称：銅の電解精製方法

## 第 4 章

(論文)

K.Shimokawa, D. Tetsuka, K. Shikada, K. Murase, H. Sugimura, and Y. Awakura:”  
Influence of Chloride Ions on Quality and Mechanical Properties of Electrodeposited  
Copper in Copper Electrefining” Journal of MMIJ, **129** (2013), 72-77.

(発表)

下川 公博、邑瀬 邦明、杉村 博之、栗倉 泰弘：“銅電解精製における電析銅の品質及び機械的性質に及ぼす塩化物イオンの影響” 日本学術振興会 素材プロセッシング第 69 委員会(東京大学) (2012)

(特許)

特許出願 2012-233997 出願日：2012 年 10 月 23 日

出願人：パンパシフィック・銅工業株式会社

発明者：下川 公博、上野 明、鹿田 慧

発明の名称：電気銅の製造方法

# 謝辞

まず、京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 杉村博之教授には、ご多忙にもかかわらず本研究における全般的なご指導を懇切丁寧に賜りました。研究の進捗におきましてもディスカッションにご同席いただき、異なる視点でヒントを与えてくださいましたことや、論文の細部にわたるご助言をいただいたことで視野を広めながら進めることができました。ここに、深く感謝申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 栗倉泰弘名誉教授には、私が京都大学で学ぶことに対して、快く受け入れてくださったことをはじめ、定例のディスカッションにおいても、実験の進め方やデータの記載に至るまでご指導とご助言をいただきましたことに厚くお礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 邑瀬邦明教授には本研究の全てにおいて懇切丁寧なご指導とご鞭撻をいただき心から感謝申し上げます。操業現場の事象を、電気化学、溶液化学の基本的な側面からご指導いただき、邑瀬教授による適切なご指導なくして本研究の成果は得られませんでした。また、論文にまとめるにあたって細部にわたるご指導を賜り、この場をお借りして、厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 宇田哲也准教授には、本研究を進めるにあたって、異なる視点でご指導とご助言を賜りました。研究テーマに対して、実操業を踏まえてご助言いただきましたこと、実際の応用例として検討させていただきました。いただいたご助言により、方向性が見いだせたものと厚く感謝しております。

本研究を上申くださった三井金属鉱業(株)竹原製錬所の老田正道所長(当時、日比共同製錬(株)玉野製錬所 電錬課長)におかれましては、私が京都大学に在学して研究を進めることに寛大なるご配慮いただきましたこと、ここに厚くお礼申し上げます。当時私がまだ電錬係長を務めており、十二分に現場管理に勤しまなければならない立場であるにもかかわらず、上司として、電錬課長として多くのサポートしていただきましたことも感謝の気持ちでいっぱいです。また、日比製錬物流

(株)の丸山恒夫会長(当時、日比共同製錬(株)玉野製錬所 所長)におかれましては、私の研究に快くご快諾いただきましたことに対しても、改めて深く御礼申し上げます。さらには、JX 日鉱日石金属(株)兼パンパシフィック・銅(株)の阪井和博常務(当時、日比共同製錬(株)玉野製錬所 所長)、JX 日鉱日石リサーチ(株)の藤井孝悦常務(当時、パンパシフィック・銅(株)佐賀関製錬所 所長)、パンパシフィック・銅(株)佐賀関製錬所の和氣収所長、安田豊副所長(当時、日比共同製錬(株)玉野製錬所 副所長)におかれましても、私の研究に対して数々のご配慮やご指導、ご助言をいただきましたこと、ここに深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたって、共同研究者であるパンパシフィック・銅(株)佐賀関製錬所硫酸課の隅田育伸君(当時、日比共同製錬(株)技術部)と日比共同製錬(株)玉野製錬所電錬課の西田幸司君(当時、日比共同製錬(株)技術部)においては、ラミネーション界面の研究から実操業への応用に至るまで、度重なる苦労を重ねて研究を進めてくれました。ラミネーションが緩和され成果に至ったのも二人の力添えがあってこそと感謝しています。日比共同製錬(株)玉野製錬所技術部の成田誠君、電錬課の川口賢一君(当時、日比共同製錬(株)技術部)においては、ニカワ連続溶解設備の設計にあたって基礎的なデータ取りから実機の立上げに至るまで、本研究の成果に最短で導いた立役者であると称賛致します。パンパシフィック・銅(株)佐賀関製錬所電錬課の鹿田慧君とパンパシフィック・銅(株)日立精銅工場の手塚大輔君(当時、パンパシフィック・銅(株)生産技術課技師)には、「銅電解精製における電析銅の品質及び機械的性質に及ぼす塩化物イオンの影響」について、根気強くデータを取り、実験・評価を行っていただいたことに心から感謝しています。フラッピング低減を導いたことや電気銅の機械的性質などの新たな知見が得られたこともお二人の尽力なくして得られませんでした。

以上のように、本研究を進めるにあたって、多くの方々にご指導、ご鞭撻、ご尽力を賜り、一人では到底なし得なかったものと先生方、上司、同僚、関係者すべての方々に心からお礼申し上げます。誠にありがとうございました。